

Darstellung optisch aktiver Allylalkohole

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT MAAK
aus Homberg/Bez. Kassel

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

Darstellung optisch aktiver Allylalkohole

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT MAAK

aus Homberg/Bez. Kassel

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 9. Juni 1976

Tag der mündlichen Prüfung : 23. Juni 1976

Berichterstatter : Professor Dr. R.W. Hoffmann

Mitberichterstatter: Professor Dr. H. Perst

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R.W. Hoffmann in der Zeit von Oktober 1973 bis März 1976 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg an der Lahn.

Herrn Professor Dr. R.W. Hoffmann möchte ich für die zahlreichen Anregungen und die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Mein Dank gilt auch der Konrad-Adenauer-Stiftung für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Meinen Eltern

Für Gudrun,

Silke und Ilka

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I.	1
II.	3
II.1.	5
II.2.	6
II.3.	9
II.3.1.	9
II.3.2.	12
II.3.3.	13
II.4.	14
II.4.1.	18

II.4.2.	Die Alkylierung von β -Ketosulfoxiden	23
II.4.3.	β -Hydroxysulfoxide	24
II.4.3.1.	Die Stereospezifität bei der Darstellung von β -Hydroxysulfoxiden <u>30</u>	25
II.4.4.	Die Wasserabspaltung aus β -Hydroxysulfoxiden <u>30</u> zu Δ^1 - und Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden <u>6</u> , <u>5</u>	27
II.4.5.	Die Entschwefelung von Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden	30
II.4.5.1.	Mit $R' = \text{Phenyl}$	30
II.4.5.2.	Mit $R' = C_5H_{11}$	30
II.5.	Die Darstellung von Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden <u>56</u> aus Phosphorylsulfoxiden	32
II.5.1.	Optisch aktive Phosphorylsulfoxide	32
II.5.2.	Optisch aktives p-Toluol- Δ^1 -octenyl-sulfoxid (<u>6d</u>)	33
II.5.2.1.	Die Isomerisierung und anschließende Entschwefelung von p-Toluol- Δ^1 -octenyl-sulfoxid (<u>6d</u>)	34
II.5.3.	Die Stereoselektivität bei der Darstellung von Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden aus optisch aktivem Dimethylphosphoryl-p-toluolsulfinylmethan (<u>60</u>)	35
II.5.3.1.	Die Entschwefelung von Phenyl- Δ^2 -octenyl-sulfoxid <u>5c</u> , das aus Octenol <u>1c</u> und Phenylschwefelchlorid <u>3</u> erhalten und mit Kaliumhydrid anionisiert wurde	37
II.5.4.	Die Anionisierung von Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden <u>6</u> zu Anionen vom Typ <u>22</u> und deren Reptonierung zu <u>5</u>	38

II.6.	Die Stereochemie der Sulfensäureester-Sulf- oxid-Umlagerung II	39
II.7.	"Überlegungen zur Stereochemie der Sulfoxid- Anionen vom Typ $\underline{\underline{22}}$	41
II.8.	Darstellung von 2-Methylen-cyclohexanol ($\underline{\underline{66}}$) durch Entschwefelung von Aryl-cyclohexen-1- yl-methan $\underline{\underline{64}}$	42
II.8.1.	Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von 2-Methylen-cyclohexanol ($\underline{\underline{66}}$) mit $\text{Eu}(\text{TFC})_3$, $\underline{\underline{67}}$	44
II.8.2.	Die Stereoselektivität der $[2,3]$ sigmatro- pen Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung in der Reaktionsfolge $\underline{\underline{66}} + \underline{\underline{3}} \rightarrow \underline{\underline{68}} \rightarrow \underline{\underline{66}}$	45
II.9.	Die Stereochemie der Sulfensäureester-Sulf- oxid-Umlagerung III	46
II.10.	Das Verhältnis vom "endo" zum "exo"-Über- gangszustand bei anderen $[2,3]$ sigmatropen Umlagerungen	48
II.11.	α -substituierte Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide	53
II.12.	Das Borkenkäferpheromon Ipsdienol	55
II.12.1.	Darstellung und Entschwefelung von p-Toluol-(1,1-dimethyl-5-methylen)heptadien- 2,6-yl-sulfoxid ($\underline{\underline{101}}$)	56
II.13.	Die Stereoselektivität der Horner-Emmons- Reaktion	58
III.	ZUSAMMENFASSUNG	60
IV.	EXPERIMENTELLER TEIL	65
IV.1.	Vorbemerkungen	65

IV.2.	Eine verbesserte Darstellung von (+)-Octen-1-ol-3 (<u>1c</u>)	66
IV.2.1.	Die Darstellung des (+)- α -Phenyl-äthyl= ammoniumsalzes von Octen-1-yl-3-hydrogen= phthalat (<u>20</u>)	66
IV.2.2.	Die Umsetzung von <u>20</u> zu (+)-Octen-1-yl-3-hydrogenphthalat (<u>18</u>)	67
IV.2.3.	Die alkalische Hydrolyse von <u>18</u> zu (+)-Octen-1-ol-3 (<u>1c</u>)	68
IV.3.	(-)- Δ^2 -Octenyl-phenyl-sulfoxid (<u>5c</u>) aus (+)-Octen-1-ol-3 (<u>1c</u>) und Phenylschwefel= chlorid (<u>3</u>)	69
IV.3.1.	(-) <u>5c</u> aus (+) <u>1c</u> und <u>3</u> sowie die anschlie= ßende Entschwefelung von <u>5c</u>	70
IV.3.1.1.	Nach Anionisierung mit Kaliumhydrid	70
IV.4.	Die Darstellung von Phenyl-(1-phenylpro= penyl-3)sulfoxid (<u>5e</u>)	71
IV.4.1.	Die Entschwefelung von <u>5e</u>	71
IV.5.	Die Darstellung von β -Ketosulfoxiden <u>29</u>	72
IV.5.1.	Die Kondensation von Methyl-phenyl-sulfoxid und Propionsäuremethylester zu 1-Phenylsul= finyl-butanon-2 (<u>29b</u>)	72
IV.5.2.	Versuche zur Alkylierung von 1-Phenylsul= finyl-butanon-2 (<u>29b</u>)	72
IV.5.2.1.	Durch Anionisierung mit Lithium-diisopropyl= amid und Alkylierung mit Methyljodid	73
IV.5.2.2.	Durch Anionisierung mit Kaliumhydrid und Alkylierung mit Methyljodid	73

IV.6.	Die Kondensation von (+)-Methyl-p-tolyl- sulfoxid (<u>28</u>) und Aldehyden zu β -Hydroxy- sulfoxiden <u>30</u>	74
IV.6.1.	Die Darstellung von 1-p-Toluolsulfinyl- octanol-2 (<u>30d</u>)	74
IV.6.2.	Die Darstellung von 3-Phenyl-1-p-toluol- sulfinyl-propanol-2 (<u>30f</u>)	76
IV.7.	Die Silylierung von β -Hydroxysulfoxiden <u>30</u> mit BSA zu Silyläthern <u>51</u>	78
IV.7.1.	Darstellung von 1-p-Toluolsulfinyl-2-tri- methylsilyloxy-octan (<u>51d</u>)	78
IV.7.2.	Darstellung von 3-Phenyl-1-p-toluolsul- finyl-2-trimethylsilyloxy-propan (<u>51f</u>)	79
IV.7.2.1.	Darstellung von 3-Phenyl-1-p-toluolsul- finyl-2-trimethylsilyl-propan (<u>51f</u>) aus dem Diastereomerengemisch von <u>30f</u>	80
IV.8.	Die Eliminierung der Trimethylsilyl-Gruppe mit Basen zu Δ^1 - und Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden <u>6</u> , <u>5</u>	81
IV.8.1.	Mit Lithium-diisopropylamid zu 3-Phenyl- propen-2-yl-1-p-tolyl-sulfoxid (<u>6f</u>)	81
IV.8.1.1.	In situ Entschwefelung zu 1-Phenyl-allyl- alkohol (<u>1e</u>)	82
IV.8.2.	Mit Lithium-diisopropylamid zu Δ^1 -Octenyl- 1-p-tolyl-sulfoxid (<u>6d</u>)	83
IV.8.2.1.	Isomerisierung zu Δ^2 -Octenyl-1-p-tolyl- sulfoxid (<u>5d</u>) und dessen in situ Entschwe- felung	83

IV.8.2.2.	Isomerisierung zu Δ^2 -Octenyl-1-p-tolyl== sulfoxid (<u>5d</u>) und dessen in situ Entschwe- felung nach Neutralisation mit Dimethyl== ammoniumchlorid	84
IV.9.	Die Darstellung optisch aktiver Phosphorylsulfoxide	84
IV.9.1.	Dimethylphosphoryl-p-toluolsulfinyl== methan (<u>60</u>)	84
IV.9.2.	1-Diäthylphosphoryl-1-p-toluolsulfinyl== äthan (<u>90</u>)	86
IV.10.	Die Kondensation von Phosphorylsulfoxiden mit Aldehyden und Ketonen zu Δ^1 -Alkenyl== Sulfoxiden <u>6</u>	87
IV.10.1.	Mit Heptanal zu Δ^1 -Octenyl-p-tolyl== sulfoxid (<u>6d</u>)	87
IV.10.2.	Mit Propanal zu Δ^1 -Butenyl-p-tolyl-sulf= oxid (<u>6b</u>)	88
IV.10.3.	Mit Cyclohexanon zu Cyclohexyliden-p== toluolsulfinyl-methan (<u>63</u>)	90
IV.10.4.	Mit Cyclohexanon zu racemischem Cyclo= hexyliden-phenylsulfinyl-methan	91
IV.10.5.	Mit Pentanal zu Δ^1 -(1-Methyl)hexenyl-p== tolyl-sulfoxid (<u>94</u>)	91
IV.10.6.	Mit 4-Methylen-hexen-5-al-1 zu (1-Methyl== 5-methylen)heptadien-1,6-yl-p-tolyl== sulfoxid (<u>99</u>)	93
IV.11.	Die Isomerisierung von Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxi= den mit Kaliumhydrid zu Δ^2 -Alkenyl-Sulf= oxiden	94

IV.11.1.	Zu Δ^2 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (<u>5d</u>)	94
IV.11.2.	Δ^2 -Butenyl-p-tolyl-sulfoxid (<u>5b</u>)	95
IV.11.3.	Zu Cyclohexen-1-yl-p-toluolsulfinyl= methan (<u>65</u>)	95
IV.11.4.	Zu Cyclohexen-1-yl-phenylsulfinyl= methan (<u>69</u>)	96
IV.12.	Die in situ Entschwefelung von Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden	97
IV.12.1.	Von Δ^2 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (<u>5d</u>) zu Octenol <u>1c</u>	97
IV.12.2.	Von Cyclohexen-1-yl-p-toluolsulfinyl= methan (<u>65</u>) zu 2-Methylen-cyclohexanol (<u>66</u>)	98
IV.12.3.	Von racemischem Cyclohexen-1-yl-phenyl= sulfinyl-methan (<u>69</u>) zu 2-Methylen-cyclo= hexanol (<u>66</u>)	98
IV.12.4.	Von Δ^2 -(1-Methyl)hexenyl-p-tolyl-sulfoxid (<u>94</u>) zu Hepten-2-ol-4 (<u>95</u>)	98
IV.13.	Versuche zur Anionisierung, Alkylierung und nachfolgenden Entschwefelung von (1-Methyl= 5-methylen)heptadien-1,6-yl-p-tolyl= sulfoxid (<u>99</u>)	99
IV.13.1.	Anionisierung mit Kaliumhydrid und Alky= lierung mit Methyljodid	99
IV.13.1.1.	...und in situ Entschwefelung	99
IV.13.2.	Anionisierung mit Lithium-diisopropylamid, Alkylierung mit Methyljodid und anschlie= ßende in situ Entschwefelung	100
IV.14.	Die Reduktion von Δ^1 -Butenyl-p-tolyl-sulf= oxid (<u>6b</u>) mit Tosylhydrazin	100
	LITERATURVERZEICHNIS	101

THEORETISCHER TEIL

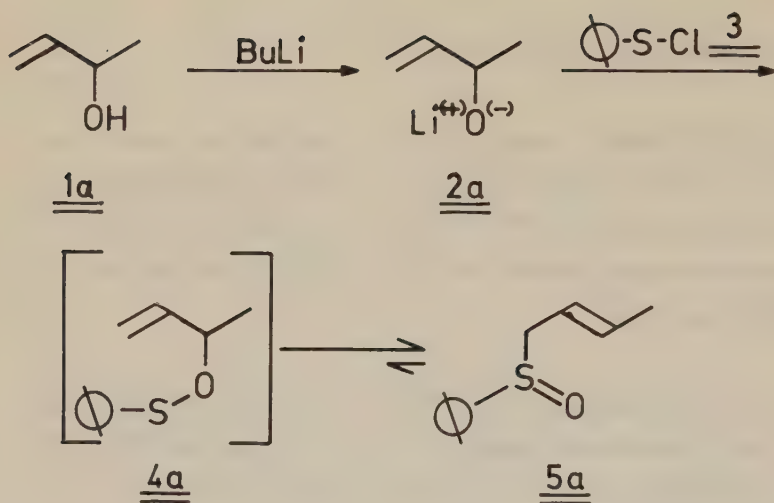
I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Chirale Allylalkohole begegnen uns in zahlreichen Naturstoffen¹⁻²⁹⁾, wie den Prostaglandinen¹⁻⁴⁾, einer Hormongruppe oder den Terpenalkoholen⁵⁻¹⁷⁾, zu deren charakteristischen und interessierenden Vertretern Linalool⁵⁾, Ipsdienol⁷⁾ und Nerolidol⁵⁾ gehören.

In Glykosidform oder auf andere Weise veräthert und auch frei findet man Allylalkoholfunktionen in zahlreichen Antibiotika¹⁸⁻²³⁾. Schließlich treten sie auch verestert wie z.B. in den Kawalaktonen²⁴⁾ auf.

Bisher wurden optisch aktive Allylalkohole aus Naturprodukten isoliert oder durch Racematspaltung erhalten³⁰⁾. Neuerdings wurden auch Verfahren zur asymmetrischen Reduktion von α, β -ungesättigten Ketonen beschrieben³¹⁻³³⁾. Da diese Verfahren nach optischer Ausbeute und Anwendungsbreite noch unbefriedigend sind, erschien es uns reizvoll, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung optisch aktiver Allylalkohole zu entwickeln.

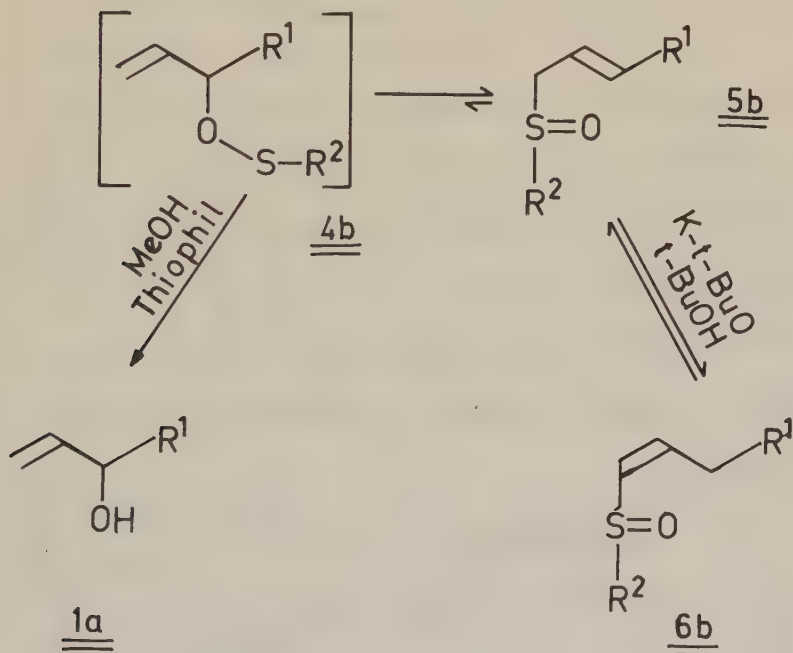
Einen Weg dazu wies uns die grundlegende Arbeit von Mislow³⁴⁾, daß sich bei tiefer Temperatur die Chiralität in der Reaktionssequenz $\underline{1} \rightarrow \underline{4}$ vom Ausgangsalkohol Buten-1-ol-3 ($\underline{1a}$) in einer [2,3]sigmatropen Umlagerung auf den Schwefel im Sulfoxid $\underline{5a}$ übertragen läßt.



Die Chiralität läßt sich auch umgekehrt vom Schwefel in 5 auf den Kohlenstoff in 4 übertragen, da die Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung reversibel ist. Dies ist bedeutungsvoll, denn nach Evans³⁵⁾ kann man aus dem Gleichgewicht 4 $\rightleftharpoons$ 5 heraus den Sulfensäureester mit Thiophilen wie Trimethylphosphit oder Thiophenolat zu Allylalkohol entschwefeln. Um diese Umlagerung zur Darstellung optisch aktiver Allylalkohole nutzen zu können, sollte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß man aus optisch aktiven Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden 5 ohne nennenswerte Racemisierung optisch aktive Allylalkohole 1 erhalten kann. Als nächstes sollten Methoden zur Darstellung optisch aktiver Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide mit beliebigen Substituenten in der α -Stellung gefunden werden. Schließlich sollte die Entschwefelung dieser Sulfoxide unter besonderer Berücksichtigung der Chiralitätsübertragung untersucht werden.

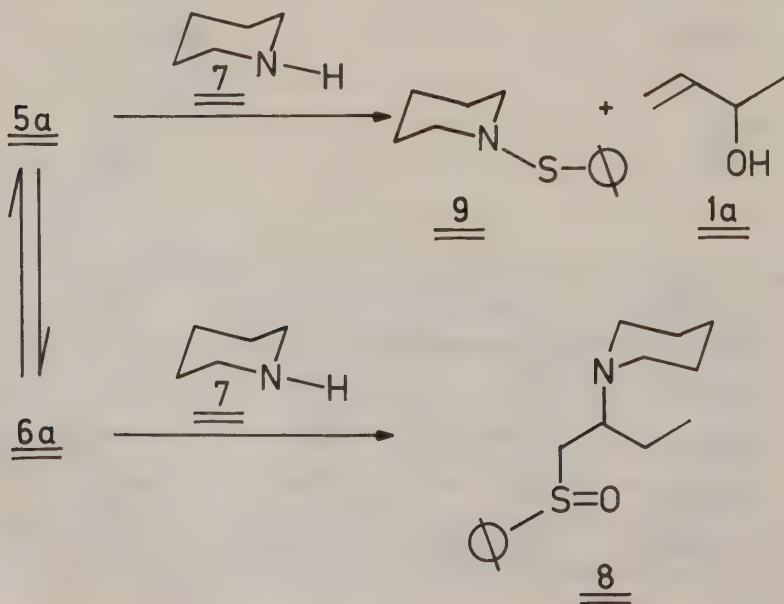
II. ALLYLALKOHOLE AUS Δ^2 -ALKENYL-ARYL-SULFOXIDEN

Wegen der Reversibilität der [2,3]sigmatropen Sulfensäure-ester-Sulfoxid-Umlagerung liegen 4 und 5 nebeneinander im Gleichgewicht vor, wobei normalerweise 5 mit mehr als 99% überwiegt³⁴⁾.

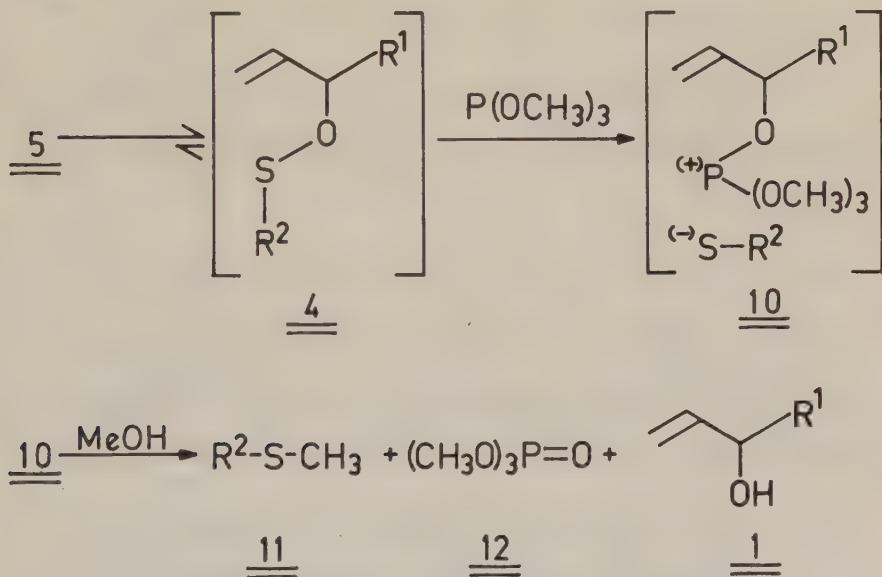


	R ¹	R ²		R ¹	R ²
a	CH ₃	$\bigcirc$	e	$\bigcirc$	$\bigcirc$
b	CH ₃	$\bigcirc$ -CH ₃	f	$\bigcirc$	$\bigcirc$ -CH ₃
c	C ₅ H ₁₁	$\bigcirc$	g	CH ₃	t-Bu
d	C ₅ H ₁₁	$\bigcirc$ -CH ₃	h	C ₅ H ₁₁	t-Bu

Mit einem effektiven Thiophil, das den Sulfensäureester 4 durch nucleophilen Angriff spalten kann, lassen sich deshalb aus Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden Allylalkohole 1 erhalten³⁵⁾. Eine derartige Reaktion wurde erstmals von O'Connor³⁶⁻³⁸⁾ beobachtet. Er untersuchte die Wasserabspaltung aus β -Hydroxy-sulfoxiden mit Kalium-tertiär-butylat/tertiär-Butanol, wobei unter der Einwirkung der Base das entstehende Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxid vom Typ 6 mit dem Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxid vom Typ 5 äquilibriert wurde³⁶⁻³⁸⁾. Da 5 wiederum mit dem Sulfensäureester 4 im Gleichgewicht steht, wurde dieser durch thiophilen Angriff der angewandten Base gleich weiter zu 1a entschweifelt, so daß O'Connor Allylalkohol als Nebenprodukt erhielt³⁶⁻³⁸⁾. Stirling und Abbot³⁹⁾ beobachteten bei der Untersuchung der Addition von Nucleophilen an Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxid 5a, daß Piperidin nur zu 8% zu dem erwarteten Piperidylsulfoxid 8 reagierte. Es entstand zum größten Teil Sulfenamid 9 und Allylalkohol 1a⁴⁰⁾.



Evans griff dann diese Beobachtung auf³⁵⁾ und fand, daß man mit Trimethylphosphit als Thiophil den mit dem Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxid 5 im Gleichgewicht stehenden Sulfensäureester 4 zu Allylalkohol 1 spalten kann. Im Einzelnen soll dabei mit Trimethylphosphit das Trialkoxyphosphoniumsalz 10 entstehen, das in Gegenwart überschüssigen Methanols zu Trimethylphosphat 12, Crotylalkohol 1a und p-Toluolmethylsulfid 11 zerfällt.



II.1. Die Stereochemie der Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung I

Unserem Ziel, optisch aktive Allylalkohole darzustellen, stand zunächst die Beobachtung von Mislow entgegen, daß optisch aktive Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide bei Raumtemperatur racemisieren³⁴⁾.

Nehmen wir als Beispiel das (S)-trans-Sulfoxid 5b, so steht es sowohl mit (S) 4b wie mit (R) 4b im Gleichgewicht, je nach dem, welche der beiden diastereotopen Seiten der C=C-Doppelbindung mit dem Sulfoxid-Sauerstoff im "Übergangszustand 13 oder 13' reagiert. Die beiden "Übergangszustände 13 und 13' unterscheiden sich darin, daß im "endo"-Übergangszustand 13 die Spitze des Fünfrings und die raumerfüllende Arylgruppe zusammen auf einer Seite des Fünfringes stehen, während sie sich im "exo"-Übergangszustand 13' in trans-Stellung zueinander befinden.

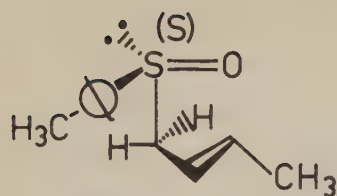
Bei der Rückreaktion haben wir im Sulfensäureester 4b zwei diastereotope Elektronenpaare am Schwefel, die die Doppelbindung angreifen können und so ein (R)- oder (S)-Sulfoxid 5b ergeben können.

Wenn wir annehmen, daß sich die beiden "Übergangszustände 13 und 13' in ihrem Energieinhalt nicht sehr unterscheiden und berücksichtigen, daß die [2,3]sigmatrope Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung reversibel ist, läßt es sich verstehen, daß Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide bei Raumtemperatur racemisieren.

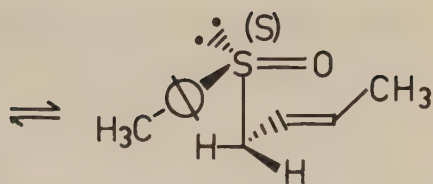
II.2. Die Reversibilität der Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung unter Entschwefelungsbedingungen

Nach den vorangegangenen Überlegungen kann man optisch aktive Allylalkohole nur dann erhalten, wenn das Entschwefelungsreagenz den einmal entstandenen Sulfensäureester schneller angreift, als dieser wieder zum Sulfoxid zurück umlagern kann.

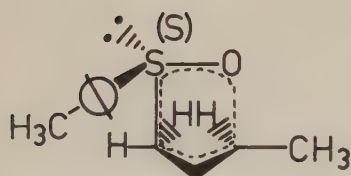
Daß dieser schnelle Angriff möglich ist, zeigt folgendes Experiment von Evans⁴¹⁾:



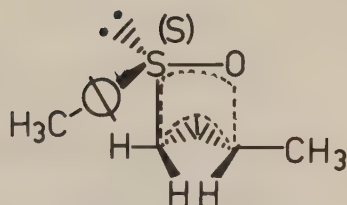
5b



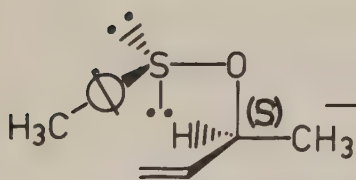
5b



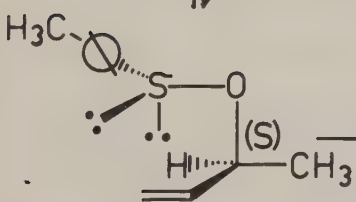
13



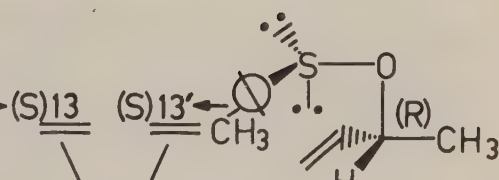
13'



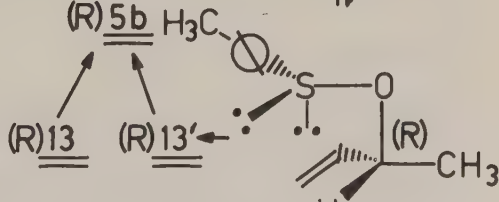
4b



4b



4b



4b

(S) 13

(S) 13'

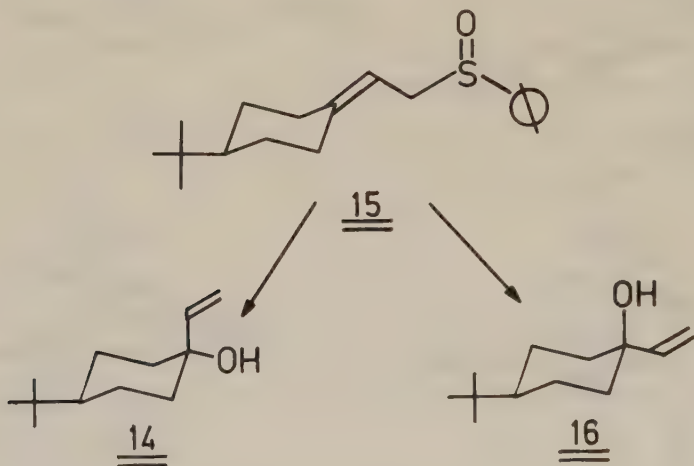
(S) 5b

(R) 5b

(R) 13

(R) 13'

Die Entschwefelung des Sulfoxids 15 ergibt zu einem weit höheren Prozentsatz den instabileren äquatorialen Alkohol 14 als den stabileren axialen Alkohol 16.



Eine Übersicht über die Effektivität verschiedener Entschwefelungsreagenzien gibt die folgende Tabelle von Evans zu obiger Reaktion⁴¹⁾.

Thiophil	Verhältnis <u>14</u> : <u>16</u> bei 25°C in MeOH	% Umwandlung Sulfoxid/Alkohol
LiBH ₃ CN	58 : 42	24
Piperidin	66 : 34	90
C ₆ H ₅ S ⁽⁻⁾	88 : 12	99
[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ P	92 : 8	99
(CH ₃ O) ₃ P	92 : 8	99

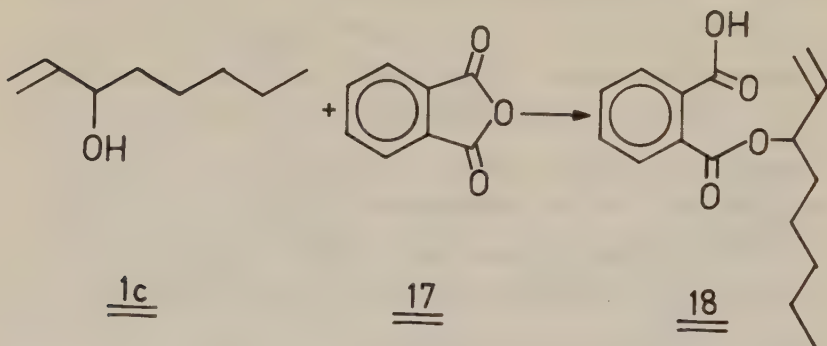
Der Grenzwert des Isomerenverhältnisses bei Verwendung von Trimethylphosphit und Phosphorigsäure-tri-[diäthylamid] gibt Grund zu der Annahme, daß dabei der Angriff des Entschwefelungsreagenz schneller erfolgt als die Rückumlagerung des Sulfensäureesters zum Sulfoxid 15, da unter äquilibrierenden Bedingungen überwiegend der stabilere Alkohol 16 entstehen sollte. Deswegen hofften wir, daß mit Trimethylphosphit als Entschwefelungsreagenz die Darstellung optisch aktiver Allylalkohole durch die [2,3]sigmatrope Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung racemisierungsfrei gelingen sollte, da es genügend Beispiele für die Stereospezifität von nicht reversiblen [2,3]sigmatropen Umlagerungen gibt^{42,43}). So wurde kürzlich auch eine stereospezifische Reaktion des Typs 5 → 4 → 1 in der Prostaglandinreihe beschrieben⁴³).

II.3. Untersuchung der Reaktionsfolge 1 → 4 → 5 → 1 mit optisch aktivem Material

II.3.1. Darstellung von optisch aktivem Octen-1-ol-3 (1c) durch Racematspaltung

Zur Überprüfung der Stereospezifität der [2,3]sigmatropen Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung benötigten wir einen optisch aktiven Allylalkohol. Unsere Wahl fiel auf das Octen-1-ol-3 (1c), da der Octen-1-ol-3-yl-1-Rest struktureller Bestandteil der Prostaglandine ist¹⁻⁴). Racemisches Octen-1-ol-3 (1c) läßt sich durch Grignard-Reaktion von Pentylbromid mit Acrolein erhalten⁴⁴). Veresterung zum sauren Halbest¹⁸ mit Phthalsäureanhydrid⁴⁴) ergibt ein Produkt, das sich zur Racematspaltung leicht mit optisch aktiven Aminen

zu den entsprechenden diastereomeren Salzen umsetzen läßt. Die enantiomeren Alkohole lassen sich aus den durch Umkristallisieren getrennten diastereomeren Salzen wieder erhalten.

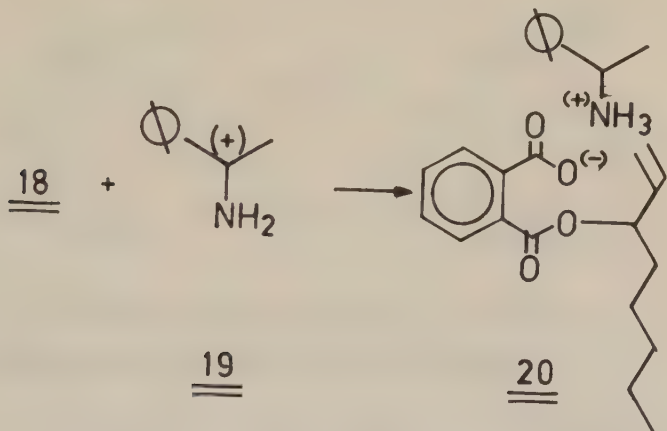


Murahashi⁴⁵⁾ hatte zur Racematspaltung von 18 Brucin als optisch aktive Hilfsbase benutzt und (+)-Octen-1-ol-3 (1c) mit $[\alpha]_D^{25} = 13.1^\circ$.

Wir setzten aus zwei Gründen (+)- α -Phenyläthylamin (19)⁴⁶⁾ ein, das bisher zur Enantiomerentrennung von Octen-1-ol-3 (1c) noch nicht benutzt worden war und erhielten nach siebenmaliger Kristallisation des Salzes 20 aus Acetonitril ein Produkt von konstantem Schmelzpunkt.

Die Verwendung von α -Phenyläthylamin ist einmal wesentlich billiger als der Einsatz von Brucin. Zum anderen sind von 19, im Gegensatz zu Brucin, beide Enantiomere gut zugänglich, so daß damit auch beide Enantiomere des Octenols (1c) erhalten werden können. Bei Verwendung nur eines Enantiomeren eines

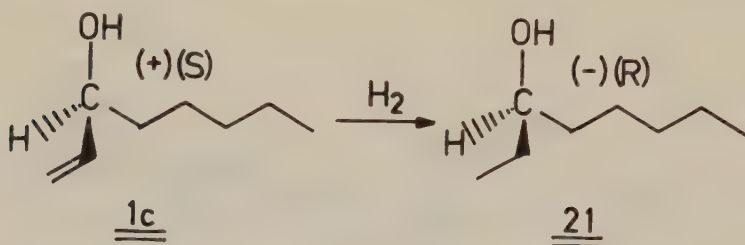
Hilfsstoffes zur Racematspaltung entstehen zwar auch zwei diastereomere Produkte, von denen sich aber oft nur eines wirklich rein erhalten läßt.



Bei der Verbindung 20 wäre zu erwarten gewesen, daß wenigstens einige der ¹³C-NMR-Signale der beiden diastereomeren Salze eine unterschiedliche chemische Verschiebung erfahren, wie andere Beispiele in dieser Arbeit zeigen. Das ¹³C-NMR-Spektrum des 1:1-Diastereomerengemisches von 20 war aber identisch mit dem des siebenmal umkristallisierten Salzes, so daß eine Bestimmung der Diastereomerenreinheit von 20 auf diese Weise nicht möglich war.

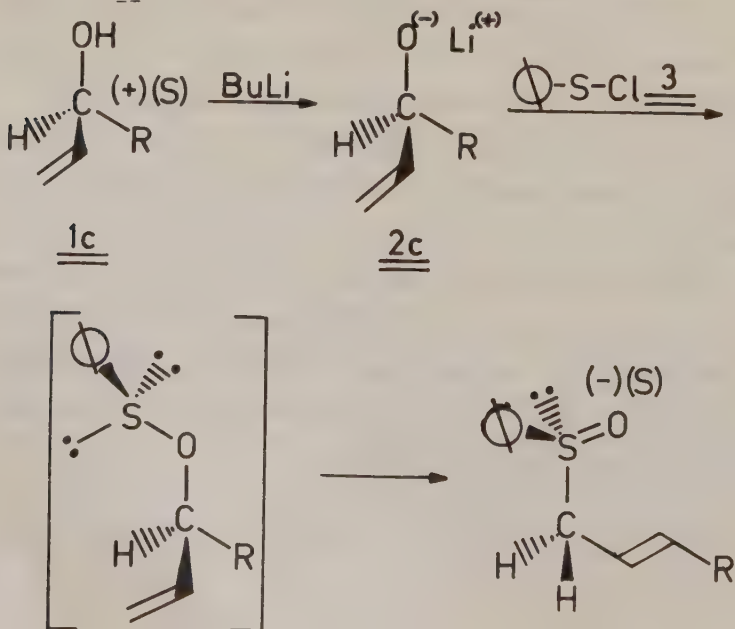
Zur Aufarbeitung wurde 20 zuerst mit Salzsäure in das Phthalat 18 und das Hydrochlorid von 19 gespalten. Aus 18 wurde das Octenol 1c mit 20%iger äthanolischer Kaliumhydroxid-Lösung freigesetzt⁴⁷⁾ und durch Wasserdampfdestillation isoliert. Es hatte $[\alpha]_D^{25} (+) 15,62^\circ$.

(+)-Octen-1-ol-3 (1c) läßt sich durch Hydrieren in (-)(R) Octanol-3 (21) überführen⁴⁸). Damit besitzt 1c mit positivem Drehwert die (S)-Konfiguration.

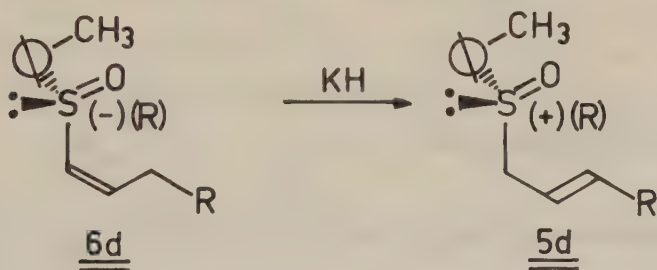


II.3.2. Optisch aktives Phenyl- Δ^2 -octenyl-sulfoxid (5c) aus
(+)-Octen-1-ol-3 (1c) und Phenylsulfenylchlorid (3)

(+)-(S)-Octen-1-ol-3 (1c) wurde mit n-Butyllithium in das Alkoholat 2c überführt, das bei -78°C mit Phenylschwefelchlorid (3)^{49,50} über 4c zum Sulfoxid 5c reagierte^{34,51}). Das so erhaltene 5c zeigte einen negativen Drehwert.



Durch die Umwandlung von (R)-p-Toluol- Δ^1 -octenyl-sulfoxid (6d) (siehe S. 34) in p-Toluol- Δ^2 -octenyl-sulfoxid (5d) konnte gezeigt werden, daß das (R)-Sulfoxid 5d einen positiven Drehwert besitzt und damit das (-)-Sulfoxid 5c (S)-konfiguriert sein muß. Die p-Methylgruppe, die 5c von 5d unterscheidet, hat keinen Einfluß auf den Drehsinn⁵²⁾.



Das Sulfoxid 5c ist nur bei Temperaturen unter 0°C längere Zeit stabil, bei Raumtemperatur racemisiert es im Laufe eines Tages vollständig³⁴⁾, Es wurde deshalb nicht isoliert, sondern nur in Lösung untersucht.

II.3.3. Die Entschwefelung von optisch aktivem Phenyl- Δ^2 -octenyl-sulfoxid (5c)

Es galt nun noch zu zeigen, daß aus optisch aktivem Sulfoxid 5c wieder optisch aktives Octenol 1c erhalten werden kann. Dazu wurde die Lösung des Sulfoxids 5c in Tetrahydrofuran bei -30°C mit Trimethylphosphit in Methanol versetzt. Diese Lösung wurde 4 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Ausmaß der Entschwefelung ließ sich gut ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen, da das Phenylsignal des bei der Entschwefelung entstehenden Phenyl-methyl-sulfids (11) eine andere chemische Verschiebung hat, als das Phenylsignal des Sulfoxids 5c.

Nach Aufarbeitung^{53,54)} wurde Octenol 1c mit $[\alpha]_D^{25}$ (+) 15,70° erhalten. Die Umwandlung 5c → 4c → 1c verlief also mit 100% optischer Ausbeute.

Daraus folgt, daß das Entschwefelungsreagenz Trimethylphosphit den Sulfensäureester 4 so schnell angreift, daß die Einstellung des Gleichgewichtes 4 ⇌ 5 und damit die Racemisierung von 5 unterbunden wurde.

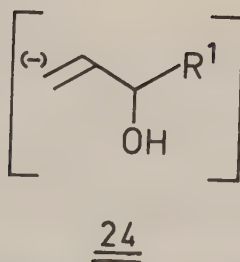
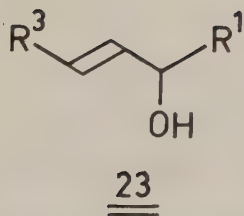
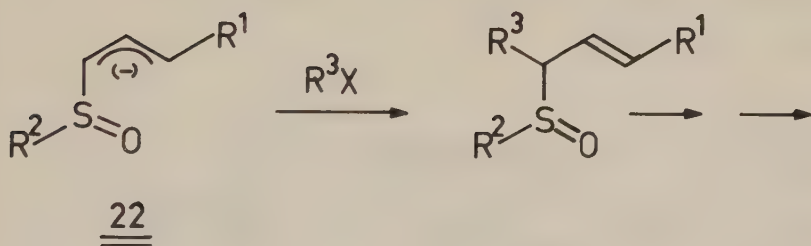
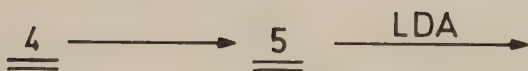
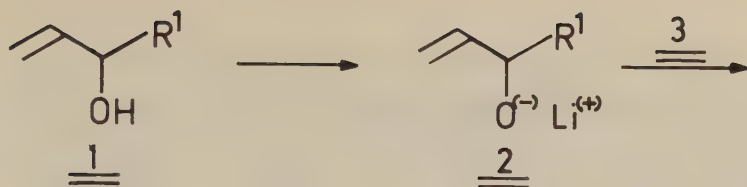
Somit ist die [2,3]sigmatrope Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung zur Darstellung optisch aktiver Allylalkohole aus Δ^2 -Alkenyl-Aryl-Sulfoxiden geeignet.

II.4. Darstellung von Δ^2 -Alkenyl-Aryl-Sulfoxiden 5

Die Erzeugung von Δ^2 -Alkenyl-Aryl-Sulfoxiden 5 aus Allylalkoholen 1 und Sulphenylchloriden wurde bereits erwähnt. Diese Methode ist zur Darstellung von Allylalkoholen natürlich nur dann sinnvoll, wenn es gelingt, das so erhaltene Sulfoxid 5 vor der Rückumwandlung 5 → 1 zu substituieren. Evans^{53,54)} hatte erkannt, daß das sulfoxidstabilisierte Anion 22 synthetisch dem hypothetischen Vinylanion 24 entspricht. So konnte er durch Alkylierung von 22, ausgehend von 1, substituierte Allylalkohole 23 erhalten.

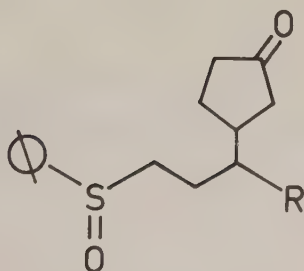
Kleine Substituenten wie Methyl lassen sich sehr selektiv an die α -Stellung des Anions 22 addieren. Beim Übergang zu größeren Substituenten wird aber das Verhältnis von α - zu γ -Substitution immer schlechter^{*)}. Außerdem steigen die notwendigen

*) Michael-Addition des Anions 22 an Cyclopentenon (25) erfolgte, wenn überhaupt, dann in γ -Stellung⁵⁵⁾.



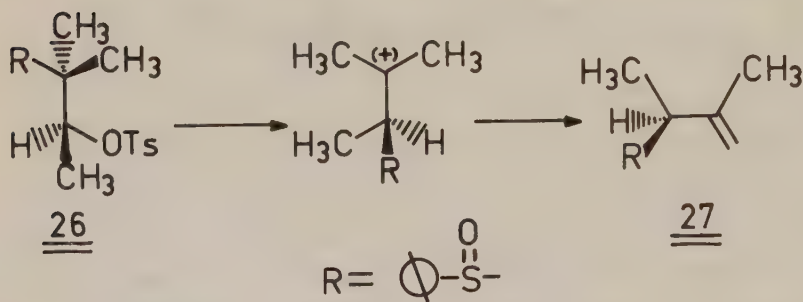
22

+

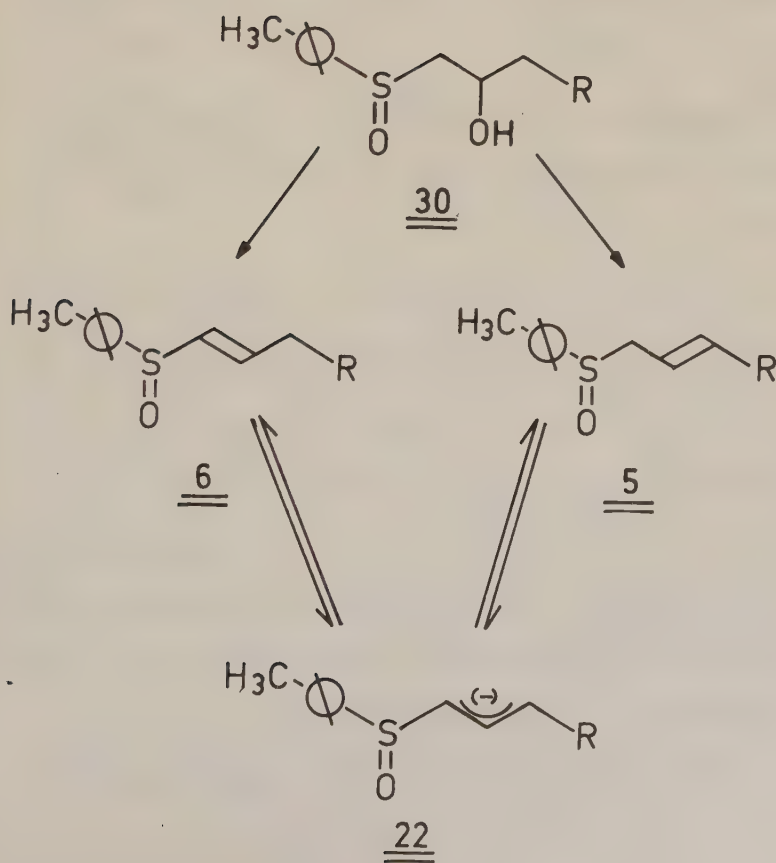
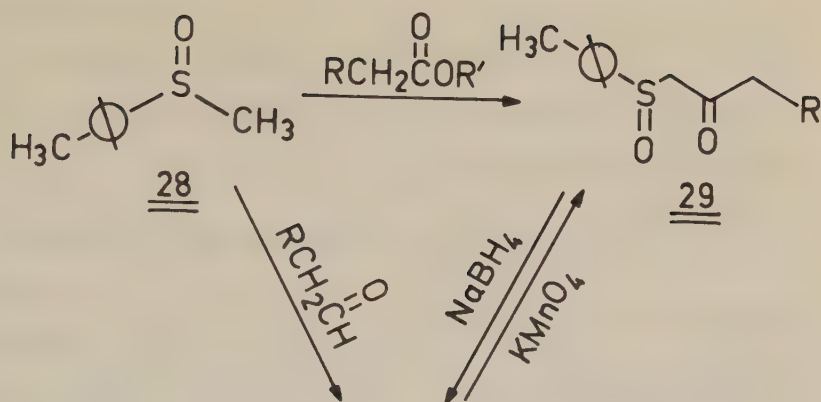


Reaktionszeiten und -temperaturen stark an, wie den Untersuchungen von Evans zu entnehmen ist^{53,54}). Da die erwarteten Δ^2 -Alkenyl-Aryl-Sulfoxide 5 unter den genannten Alkylierungsbedingungen racemisieren dürften, schied dieser Syntheseweg zum gezielten Aufbau optisch aktiver Allylalkohole für uns aus.

Auch die Methode von Warren⁵⁶), der Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide 27 aus tosylierten β -Hydroxy-Sulfoxiden des Typs 26 durch Umlagerung und Eliminierung darstellte, erschien uns für unsere Zwecke nicht geeignet.



Die Äquilibrierung von Δ^1 - und Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden³⁶⁻³⁸) durch Kalium-tertiär-Butylat bei 50°C unter gleichzeitiger Entschwefelung brachte nur geringe Ausbeuten an Allylalkohol⁵⁵), deutete aber an, daß Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide 5 aus Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden 6 über das gemeinsame Anion 22 zugänglich sein sollten^{36-38,40}). Diese wiederum könnten auf folgendem Wege, ausgehend von p-Toluol-methyl-sulfoxid 28 über die β -Ketosulfoxide 29⁵⁷⁻⁵⁹) bzw. β -Hydroxysulfoxide 30^{57,58,60,61}) dargestellt werden.

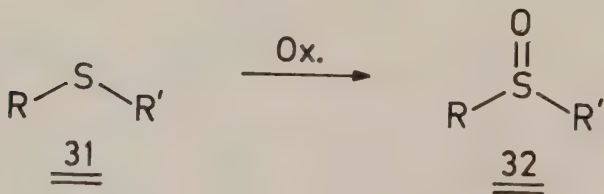


Zur praktischen Anwendung dieses Plans sollten Verfahren gefunden werden, β -Hydroxysulfoxide 30 direkt in Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide 5 zu überführen oder diese aus Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden 6 quantitativ zu erzeugen.

II.4.1. Darstellungsmethoden für optisch aktive Sulfoxide

Für unser Ziel, die Darstellung optisch aktiver Allylalkohole, ausgehend von p-Toluol-methyl-sulfoxid (28) war es notwendig, optisch aktives Sulfoxid zur Verfügung zu haben. Deshalb sei im Folgenden eine Übersicht der Methoden zur Darstellung optisch aktiver Sulfoxide gegeben.

Racemische Sulfoxide des Typs 32 lassen sich aus den unsymmetrischen Sulfiden 31 mit einer Vielzahl verschiedener Oxidationsmittel herstellen^{62,63}).

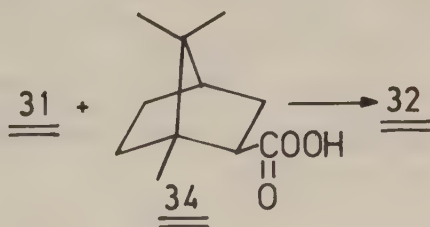
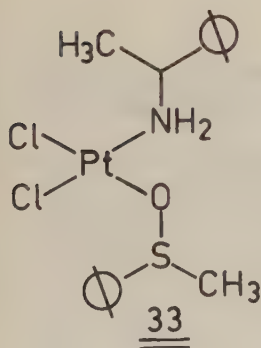


Am besten geeignet erwies sich bei den Vorversuchen mit racemischen Sulfoxiden die Umsetzung von 31 mit Natrium-meta-perjodat in wässriger Lösung⁶²). Diese Methode lieferte sehr reine Sulfoxide in ausgezeichneten Ausbeuten.

Die Racematspaltung chiraler Sulfoxide verlangte bis vor kurzem noch eine funktionelle Gruppe an anderer Stelle im

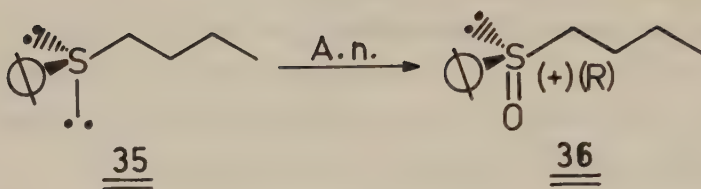
Molekül, an der chirale Reagenzien wie Alkaloide oder Camphersulfonsäure angreifen konnten^{64,65}).

In neuester Zeit wurde eine Methode zur Racematspaltung von Sulfoxiden beschrieben, die die Komplexbildung der Sulfoxid-Gruppe mit dem chiralen Platin-(II)- α -methyl-benzylamin-Komplex 33 ausnutzt⁶⁶).

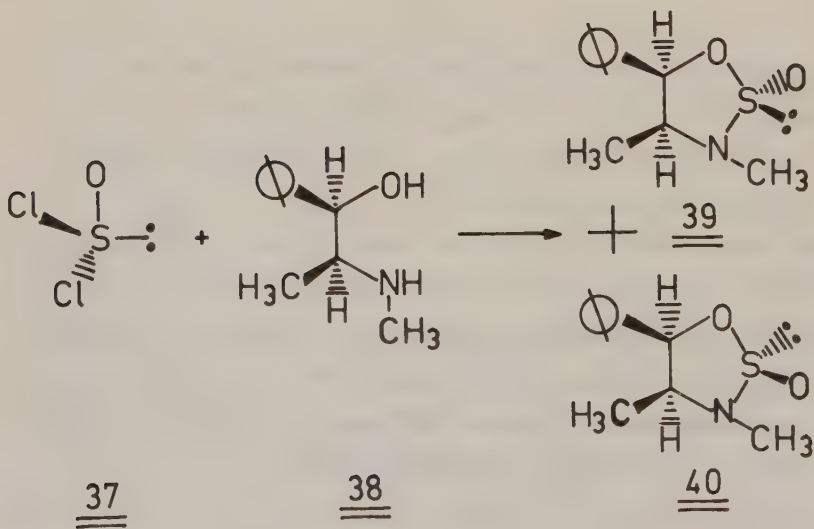


Die Oxidation von unsymmetrischen Sulfiden 31 mit optisch aktiven Persäuren, wie Monopercamphersäure 34, liefert optisch aktive Sulfoxide 32, die jedoch nur einen Enantiomerenüberschuß von wenigen Prozenten zeigen.

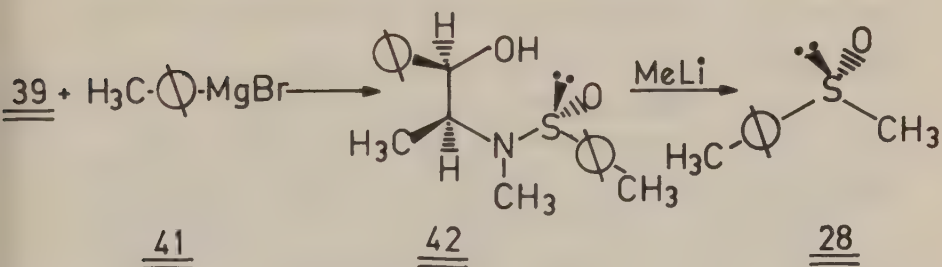
Weit höher sind die optischen Ausbeuten bei der biologischen Oxidation von 31 mit dem Schimmelpilz *Aspergillus niger*⁶⁷), die im Fall der Oxidation von p-Toluol-butyl-sulfid 35 sogar 100%iges (+)-(R)-p-Toluol-butyl-sulfoxid 36 ergibt. Allerdings lassen sich bei dieser Methode nur wenige 100 mg Substanz je Liter Reaktionslösung umsetzen.



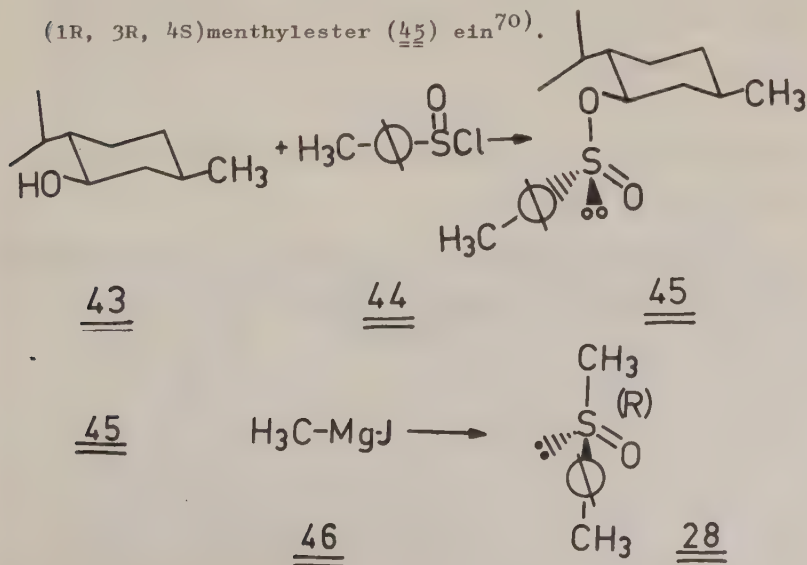
Eine immer größere Rolle bei der Darstellung optisch aktiver Sulfoxide spielen direkte stereospezifische Synthesen. So erzeugten Wudl und Lee^{68,69)} aus Thionylchlorid (37) und 1-Ephedrin (38) die beiden diastereomeren Oxathiazolidin-2-oxide 39, 40, die durch einmaliges Umkristallisieren getrennt werden können.



Durch Grignard-Reaktion von 39 oder 40 mit p-Toluol-magnesium-bromid erhält man das Phenylsulfinamid 42, das beim Behandeln mit Methyllithium jedes der Enantiomeren von 28 liefert, je nach dem, ob man von 39 oder 40 ausgeht. Die Ausbeuten in der Reaktionsfolge 39 oder 40 → 42 → 28 sind allerdings nicht sehr hoch.



Andersen führte als erster die Grignard-Synthese optisch aktiver Sulfoxide aus dem (-)-p-Toluol-(S)-sulfinsäure-=(1R, 3R, 4S)menthylester (45) ein⁷⁰).



Aus (-)-Menthol (43) und p-Toluol-sulfinsäurechlorid (44) erhält man ein Gemisch der beiden diastereomeren Ester 45, aus denen der (-)-p-Toluol-(S)-sulfinsäure-(1R, 3R, 4S)-menthylester auskristallisiert. Der flüssige, dazu diastereomere, am Schwefel (R)-konfigurierte Ester läßt sich mit gasförmigem Chlorwasserstoff epimerisieren, so daß erneut ein Gemisch der beiden diastereomeren Ester entsteht. Wenn man dieses Verfahren des Auskristallisierens und Epimerisierens mehrfach wiederholt, kann man den gesamten Ester 45 in das kristalline Diastereomere überführen⁷¹⁻⁷³).

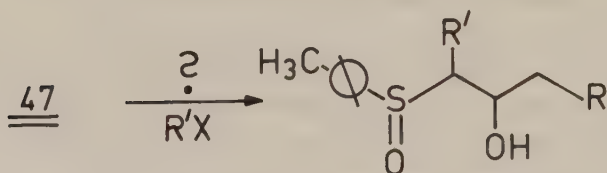
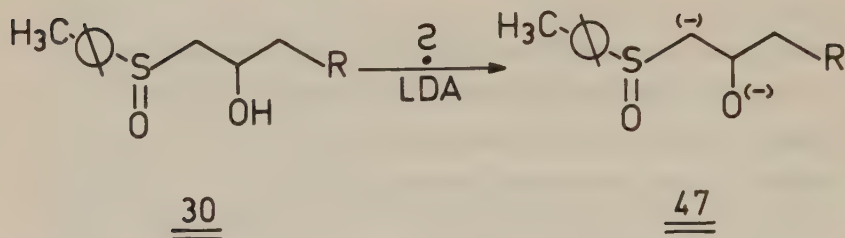
Durch Grignard-Reaktion von (S) 45 mit Methyl-magnesium-jodid 46 erhält man (+)-(R)-p-Toluol-methyl-sulfoxid (28)^{*}).

Die bisher günstigste Vorschrift für die Reaktionsfolge 43 → 45 → 28 stammt von Estep und Tavares⁷⁵), wobei auch das erwünschte Diastereomere von 45 sofort in 55% anfällt.

^{*}) Dabei ist zu beachten, daß die S=O-Bindung im Sulfinsäureester 45 als Einfachbindung zu betrachten ist⁷³), da nach den Nomenklaturregeln von Cahn, Ingold und Prelog⁷⁴) bei einer Octettaufweitung Bindungselektronenpaare aus d-Orbitalen zur Festlegung der absoluten Konfiguration nicht berücksichtigt werden.

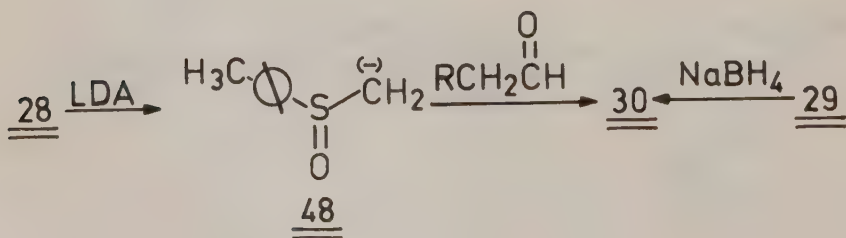
Ohne diese Regel wäre der kristalline Sulfinsäureester 45 am Schwefel als (R) zu bezeichnen.

Metallierung zu 47 inzwischen möglich erscheint^{84,85}).



II.4.3. β-Hydroxysulfoxide

β-Hydroxysulfoxide 30 lassen sich aus β-Ketosulfoxiden 29 durch Reduktion mit Natriumborhydrid erhalten⁸⁶), oder man kann sie auch durch Reaktion von Aldehyden mit dem Anion 48 herstellen⁸²⁻⁸⁷).



Zu Anionisierung des Sulfoxids 28 muß man Phenyllithium oder ein Lithiumdialkylamid verwenden⁸⁷⁻⁸⁹). Butyllithium führt zur Substitution des Arylrestes und Methyllithium zur Racemisierung sowie Spaltung von 28⁹⁰).

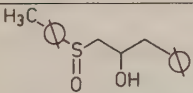
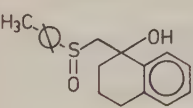
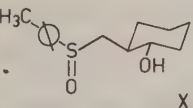
Bei der Addition von 48 an Aldehyde entsteht ein Diastereomengemisch der β -Hydroxysulfoxide 30, das durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden kann^{87,91}).

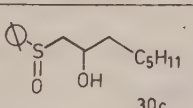
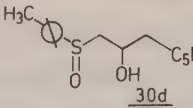
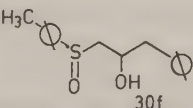
II.4.3.1. Die Stereospezifität bei der Darstellung von β -Hydroxysulfoxiden 30

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Diastereomeren lagen bei Tsuchihashi in der Größenordnung von 1:1⁸⁷) (s. Tabelle 1).

Tabelle I

Tabelle II

Hydroxysulfoxid	Diastereomeren-Verhältnis
	1 : 1
	1,8 : 1
	1,5-2 : 1

Hydroxysulfoxid	¹³ C-NMR-Signalhöhen
	19 : 15
	18 : 16
	17 : 12

X) Diese Verbindung wurde aus Addition von 49 an Epoxycyclohexen erhalten.

Wir wollten die Zusammensetzung der von uns gewonnenen Diastereomerengemische NMR-spektroskopisch bestimmen. Die ^1H -NMR-Spektren sind zwar für jedes Diastereomere eines Paares unterschiedlich, eignen sich aber wegen Überlappung von Signalen nur schlecht für eine quantitative Bestimmung der Diastereomeren-Verhältnisse.

Bei den ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen unterscheiden sich jedoch die chemischen Verschiebungen entsprechender C-Atome in den Diastereomeren oft recht deutlich, so daß man jedem Diastereomeren einen Satz von Signalen eindeutig zuordnen kann.

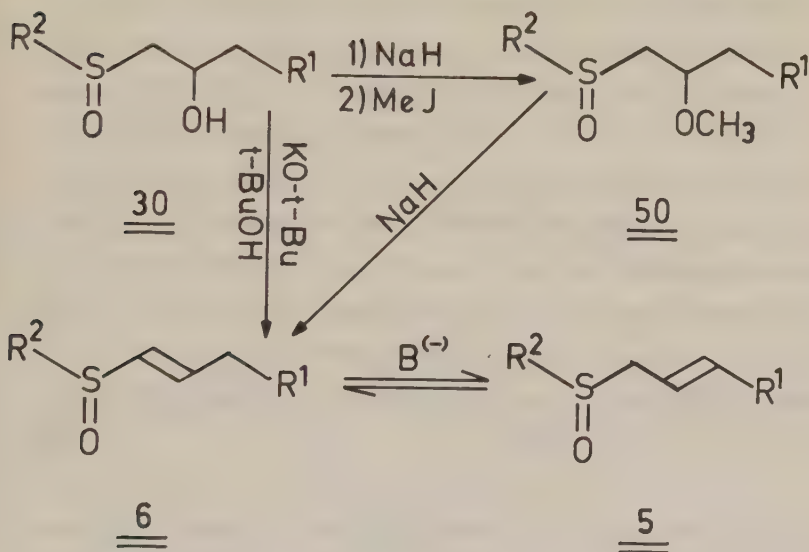
Das Verhältnis der Signalhöhen entsprechender C-Atome in den Diastereomerengemischen liegt etwa bei 1:1 (Tabelle 2).

Es ist aber nur dann erlaubt, die Intensitäten der Signale für quantitative Vergleiche heranzuziehen, wenn die Relaxationszeiten entsprechender C-Atome in den beiden Diastereomeren eines Paares gleich sind⁹²⁾. Zur Klärung dieser Frage wurde das bei der Darstellung von 30f anfallende Diastereomerengemisch nach Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums silyliert (s. Seite 28). Von dem Silyläther 53f wurde ebenfalls ein ^1H - und ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Alle drei NMR-Spektren zeigten übereinstimmend ein Diastereomerenverhältnis von 17:12, wobei das ^1H -NMR-Spektrum des Silyläthers 53f mit Sicherheit den richtigen Wert angab, da die beiden Trimethylsilyl-Signale der Diastereomeren gut getrennt zu integrieren waren.

Damit dürften die Relaxationszeiten entsprechender C-Atome in diastereomeren β -Hydroxysulfoxiden 30 gleich sein, weswegen die Werte in Tabelle 2 das Diastereomeren-Verhältnis angeben.

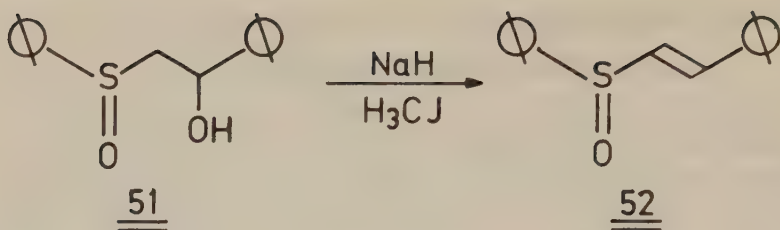
II.4.4. Die Wasserabspaltung aus β -Hydroxysulfoxiden 30
zu Δ^1 - und Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden 6, 5

O'Connor berichtet, daß sich aus β -Hydroxysulfoxiden 30 Wasser abspalten läßt³⁶⁻³⁸), wobei unter der Einwirkung der Base das entstehende Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxid 6 mit dem Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxid 5 äquilibriert wird.



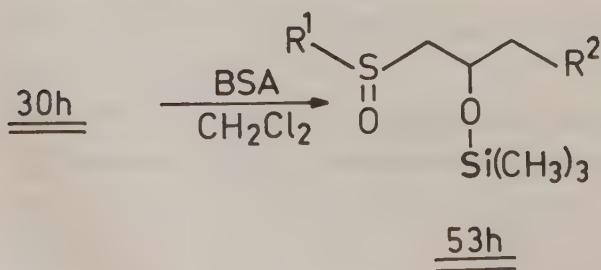
Methylierung von 30 mit Natriumhydrid/Methyljodid ergibt nach Russel^{58,86}) den Methyläther 50, der beim Behandeln mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran unter Rückfluß für $R^2 = \text{Phenyl}$ und $R^1 = \text{Phenyl}$ in 5e und für $R^1 = C_5H_{11}$ in 6d übergeht.

Tsuchihashi erhielt beim Methylieren von 51 mit überschüssigem Natriumhydrid unmittelbar das Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxid 52⁴⁰).



Versuche in der Arbeitsgruppe von R.W.Hoffmann⁵⁵⁾ an 30h zeigten, daß beim Arbeiten mit einem "Überschuß an Natriumhydrid neben 6h auch gleichzeitig 5h entstand. Ausgehend von 30c resultierte selbst bei nur einem "Äquivalent Natriumhydrid ein Gemisch aus 50c und erheblichen Mengen der Olefine 5c und 6c. Auch verlief unter diesen Bedingungen die Methylierung nicht mehr stereospezifisch, da laut NMR-Spektrum beide Diastereomere von 50h aus einem Diastereomeren von 30h gebildet wurden. Diese Beobachtung läßt sich möglicherweise dadurch erklären, daß aus 50h Methanolat reversibel zu 6h eliminiert wird⁴⁰⁾.

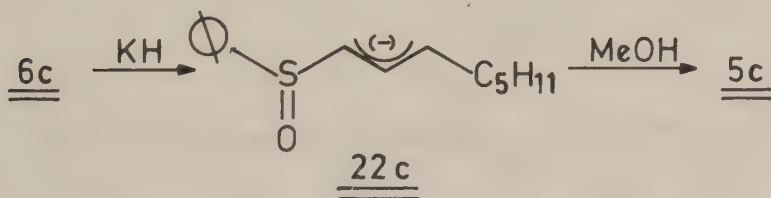
Günstiger als eine Umwandlung in den Methyläther erwies sich die quantitative Umwandlung des β -Hydroxysulfoxids 30h mit Bis-trimethylsilyl-acetamid⁹³⁾ in den Trimethylsilyl-äther 53h.



Dieses Verfahren hatte nicht nur den Vorteil, daß eine konkurrierende Eliminierung ausblieb, darüberhinaus wurde auch das Wasser, das dem sehr hygroskopischen Alkohol anhaftete und bei Umsetzungen mit Metallorganika störte, durch das Bis-trimethylsilyl-acetamid gebunden.

Die Versuche zur Darstellung von 6c oder 5c aus 53c ergaben folgendes: Eine Eliminierung mit Natriumhydrid war wegen der uneinheitlichen Reaktionsprodukte nicht befriedigend⁵⁵⁾. Die Behandlung von 53c mit Kaliumhydrid führte nach Hydrolyse zu einem 3:1-Gemisch aus 5c und 30c*)).

Daher wurde zunächst 6c aus 53c mit Lithium-diisopropylamid im "Überschuß bei -30°C erzeugt⁵⁵⁾. Das Produkt mußte aber chromatographisch gereinigt werden. Das so erhaltene Sulfoxid 6c ließ sich mit Kaliumhydrid in das Anion 22c überführen



und kinetisch kontrolliert einheitlich zu 5c protonieren⁵⁵⁾.

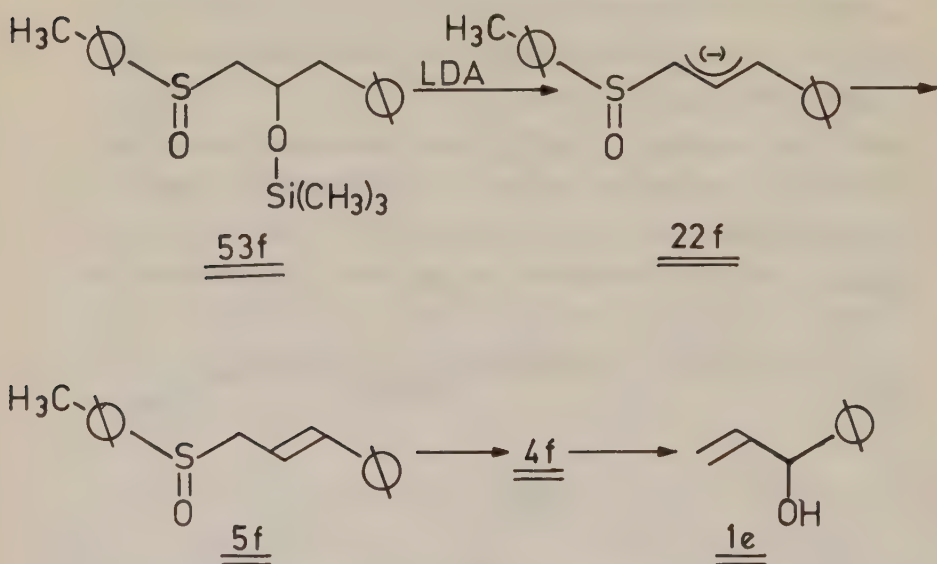
Durch Umsetzung von 53f mit überschüssigem Lithium-diisopropylamid erhielt man nach Protonierung gleich das stabilere konjugierte Sulfoxid 5f. 6f konnten wir dabei nicht isolieren.

*) Die Bildung des β-Hydroxysulfoxids 30c kann möglicherweise auf einen Angriff des Kaliumhydrids am Si-Atom des eingesetzten 53c zurückzuführen sein. Eventuell wurde dieser Angriff aber auch durch eingeschlepptes OH⁽⁻⁾ bewirkt.

II.4.5. Die Entschwefelung von Δ^2 -Alkenyl-Aryl-Sulfoxiden

II.4.5.1. Mit $R^1 = \text{Phenyl}$

Optisch aktiver Silyläther 53f wurde bei -30°C mit überschüssigem Lithium-diisopropylamid zum Anion 22f umgesetzt und bei derselben Temperatur mit Methanol + Trimethylphosphit zu 5f protoniert. Der nach 4 Tagen bei Raumtemperatur erhaltene 1-Phenyl-allyl-alkohol 1e war jedoch racemisch.

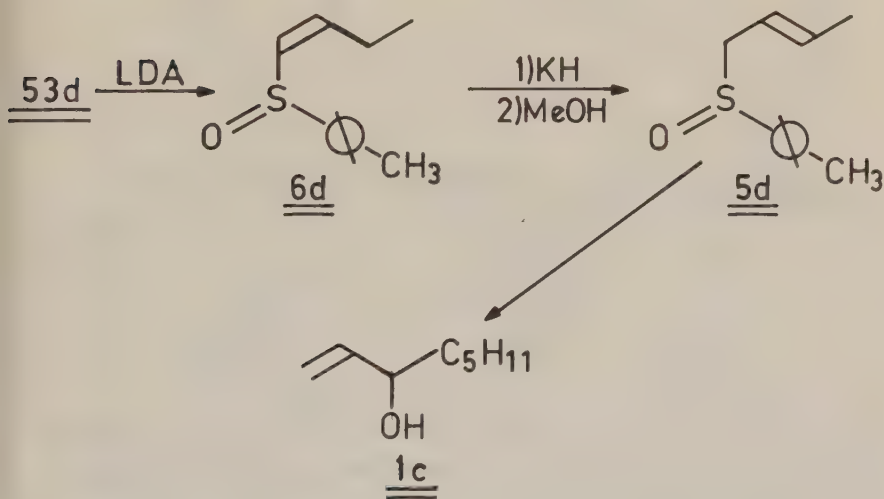


II.4.5.2. Mit $R^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$

Optisch aktiver Silyläther 53d wurde zunächst über das entsprechende Anion in das Sulfoxid 6d überführt. Reinigung von 6d brachte sehr hohe Substanzverluste, so daß wir nach Isomerisierung mit Kaliumhydrid, Protonierung mit Methanol zu 5d und Entschwefelung mit Trimethylphosphit/Methanol, nie ge=

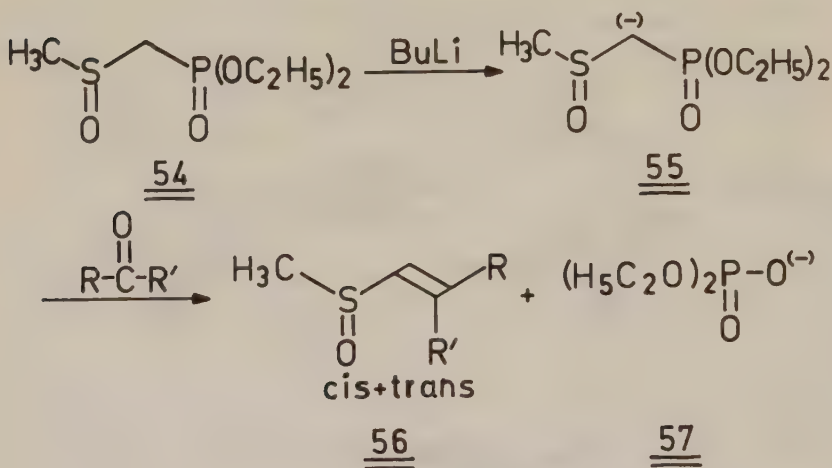
nügend Substanz erhielten, um daraus sauberes Octenol abtrennen zu können. Auch eine Neutralisation des Kalium-Methanols im Entschwefelungsgemisch mit Dimethyl-ammonium-chlorid führte nicht zu besseren Ausbeuten.

Diese negativen Ergebnisse zwangen uns dazu, eine andere Methode zur Darstellung optisch aktiver Δ^1 -Alkenyl-Arylsulfoxide zu finden, die es gestattete, diese in größeren Mengen und genügender Reinheit herzustellen.



II.5. Die Darstellung von Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden 56 aus Phosphorylsulfoxiden

Eine günstige Methode zur Darstellung von Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden 56 beschrieb kürzlich Mikolajczyk⁹³). Er anionisierte Diäthylphosphoryl-methylsulfinyl-methan (54) mit Butyllithium bei -78°C und setzte das Anion 55 mit Ketonen oder Aldehyden in einer Horner-Emmons-Reaktion um.

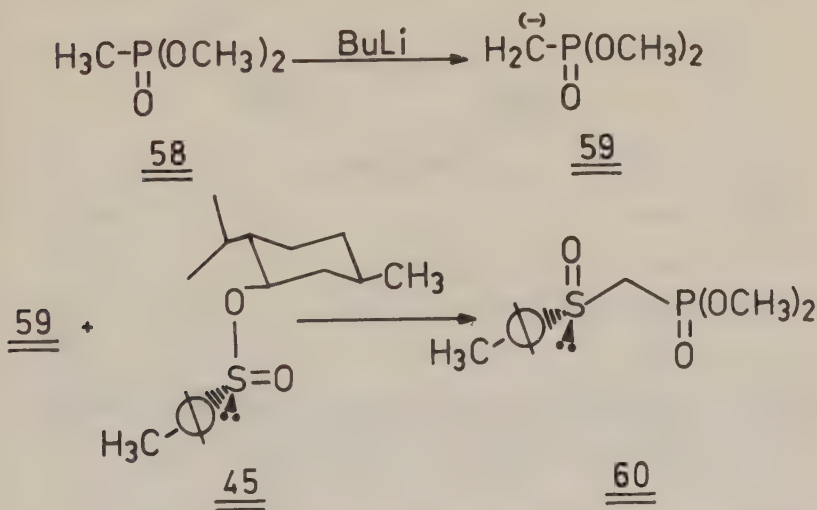


Dabei entstehen die cis + trans Isomerengemische der Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide 56. Diese fallen bei obiger Reaktion sehr rein und in Ausbeuten von etwa 70% an.

II.5.1. Optisch aktive Phosphorylsulfoxide

Um dieses Verfahren zur Darstellung optisch aktiver Sulfoxide und damit optisch aktiver Allylalkohole auszunutzen, mußten wir eine Synthese für optisch aktive Phosphorylsulfoxide finden⁹⁴).

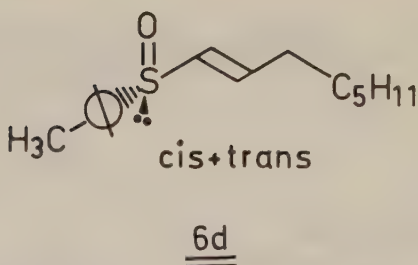
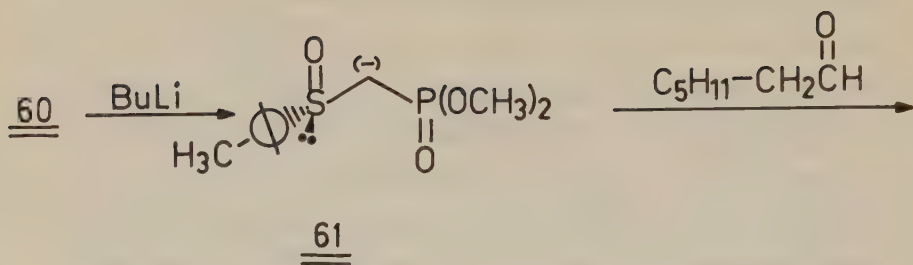
Bekannt war, daß sich Methanphosphonsäure-dimethylester (58)⁹⁵⁾ mit Butyllithium zu 59 anionisieren und mit Carbonsäureestern zu β -Keto-phosphonsäureestern umsetzen läßt⁹⁶⁻⁹⁸⁾. Deshalb ließen wir 59 mit optisch aktivem p-Toluol-sulfin-säure-methyl-ester (45) bei -78°C in Tetrahydrofuran reagieren und erhielten nach Aufarbeiten in 70% Ausbeute optisch aktives Dimethylphosphoryl-p-toluolsulfinyl-methan (60), das wir nach



der Methode von Mikolajczyk zu cis/trans-Gemischen der Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide umsetzen konnten.

II.5.2. Optisch aktives p-Toluol- Δ^1 -octenyl-sulfoxid (6d)

Das Phosphorylsulfoxid 60 wurde mit Butyllithium bei -78°C in Tetrahydrofuran zu 61 anionisiert und mit Heptanal zum cis/trans-Gemisch vom p-Toluol- Δ^1 -octenyl-sulfoxid (6d) in 72% Ausbeute umgesetzt. Auf die Stereoselektivität dieser Reaktion wird

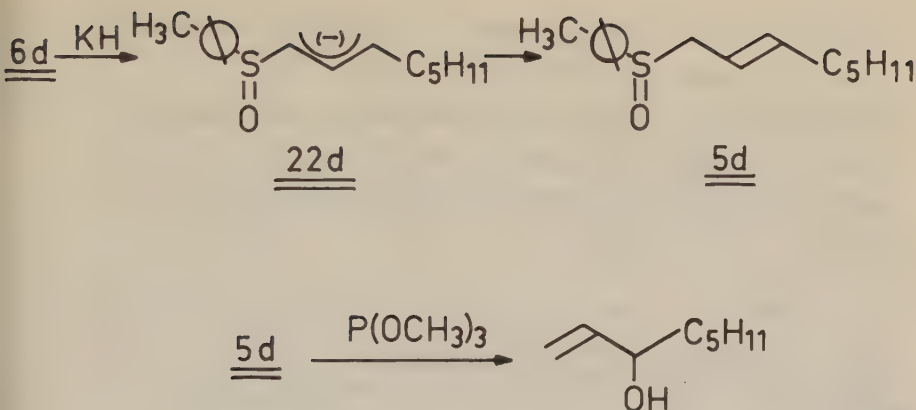


auf Seite 35 eingegangen.

II.5.2.1. Die Isomerisierung und anschließende Entschwefelung von p-Toluol- Δ^1 -octenyl-sulfoxid (6d)

Das Sulfoxid 6d wurde nach dem beschriebenen Verfahren (siehe Seite 29) mit Kaliumhydrid in das Anion 22d überführt. Das Anion 22d wurde mit dem Entschwefelungsgemisch, Methanol/Dimethylammoniumchlorid/Trimethylphosphit zum Δ^2 -Octenyl-sulfoxid 5d protoniert und in situ bei Raumtemperatur zu Octenol 1d entschwefelt.

Das so erhaltene Octenol wurde gaschromatographisch untersucht. Es war frei von Menthol und zeigte einen spezifischen Drehwert von $(-)$ 3.0° .



Nimmt man an, daß der höchste bisher berichtete spezifische Drehwert für Octenol 1c von (+) 17.1°⁴⁸⁾ optisch reinem Octenol 1c entspricht, so hat das, auf dem Weg 5g + 45 → 60 → 6d → 5d → 1c gewonnene Octenol eine optische Reinheit von nur 18%. Der Drehsinn zeigt, daß (-) (R)-Octenol 1c im Produkt überwiegt. Die Bildung von Octenol 1c mit negativem Drehsinn, ausgehend von (R)-trans-Sulfoxid 5d war auch erwartet worden (vgl. Seite 6).

II.5.3. Die Stereoselektivität bei der Darstellung von Δ¹-Alkenyl-Sulfoxiden aus optisch aktivem Dimethylphosphoryl-p-toluolsulfinyl-methan (60)

Es interessierte uns, an welcher Stelle der Synthesefolge Teilracemisierung eingetreten war. Deswegen wurde als erstes die optische Reinheit der auf dem Weg 5g + 45 → 60 → 6d erhaltenen Δ¹-Alkenyl-Sulfoxide überprüft.

Dazu wurde (-) (R)-p-Toluol-Δ¹-butenyl-sulfoxid (63) als cis/trans-Gemisch nach dem auf Seite 33 beschriebenen Ver-

Δ^1 -Octenyl-sulfoxids 6d herrühren.

II.5.3.1. Die Entschwefelung von Phenyl- Δ^2 -octenyl-sulfoxid
5c, das aus Octenol 1c und Phenylschwefelchlorid
3 erhalten und mit Kaliumhydrid anionisiert wurde

Optisch aktives Phenyl- Δ^2 -octenyl-sulfoxid 5c, das aus (+)-Oc=
tenol 1c und Phenylschwefelchlorid 3 hergestellt worden war,
ließ sich racemisierungsfrei wieder zu (+)-Octenol 1c ent=
schwefeln (vgl. Seite 13). Folglich muß die Teilracemisie=
rung mit der Bildung oder den Folgeraktionen des Anions 22d
zusammenhängen. Um dies zu überprüfen, wurde die Entschwefe=
lung von 5c mit folgender Abwandlung nochmal durchgeführt:
Octenol 1c wurde bei -78°C wie zuvor mit Butyllithium anioni=
siert und bei derselben Temperatur mit einem "Äquivalent Phenyl=
schwefelchlorid 3 versetzt. Nun aber wurden bei 0°C 1.2 "Äqui=
valente Kaliumhydrid zugesetzt. Nach einer Stunde bei dieser
Temperatur wurde das Entschwefelungsreagenz Trimethylphosphit
in Methanol zugesetzt und die Reaktionslösung 4 Tage bei
Raumtemperatur stehengelassen.

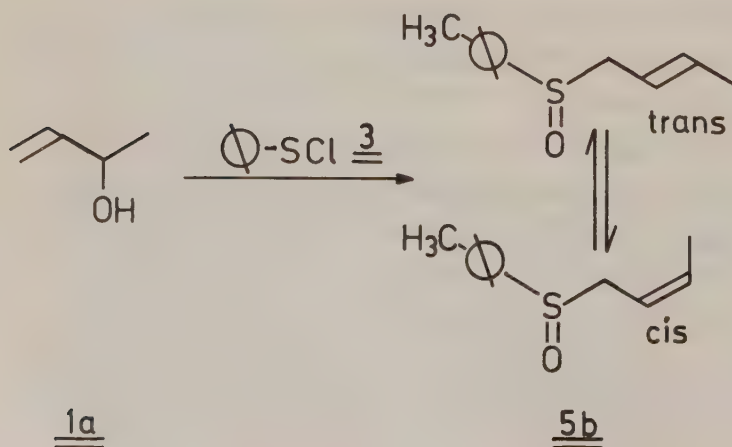
Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde Octenol 1c er=
halten, das nur noch 27% des spezifischen Drehwertes des Aus=
gangsmaterials 1c besaß.

Diese Tatsache zeigte, daß der Verlust an optischer Aktivität
mit der Anionisierung des Sulfoxids 6 zum Anion 22 und dessen
Reprotonierung zu 5 zu tun hatte.

II.5.4. Die Anionisierung von Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden 6 zu Anionen vom Typ 22 und deren Reprotonierung zu 5

Wir stellten daher die Frage, ob bei der Protonierung von Anionen des Typs 22 die Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide 5 als reine trans-Isomere oder als cis/trans-Isomerengemisch anfallen. Dazu anionisierten wir die Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide 6b und 6d mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran und protonierten sie wieder mit Methanol. Wir erhielten dabei nach Abziehen des Lösungsmittels bei tiefen Temperaturen in beiden Fällen laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein 7:3-Gemisch von trans und cis 5b bzw. 5d.

Mislow hat dem entgegen festgestellt, daß p-Toluol- Δ^2 -butenyl-sulfoxid (5b), das aus Butenol 1a und p-Toluol-schwefelchlorid (3b) hergestellt wird, zunächst nur in der trans-Form vorliegt und erst im Laufe von Tagen bei Raumtemperatur zu einem Gleichgewichtsgemisch von 78% trans und 22% cis-Sulfoxid 5b isomerisiert.



Bei der Protonierung des Anions 22b entsteht jedoch kinetisch gelenkt sofort das erhaltene Gemisch aus cis und trans-Sulfoxid 5b.

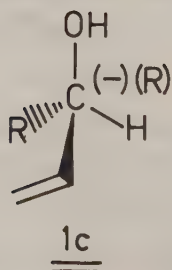
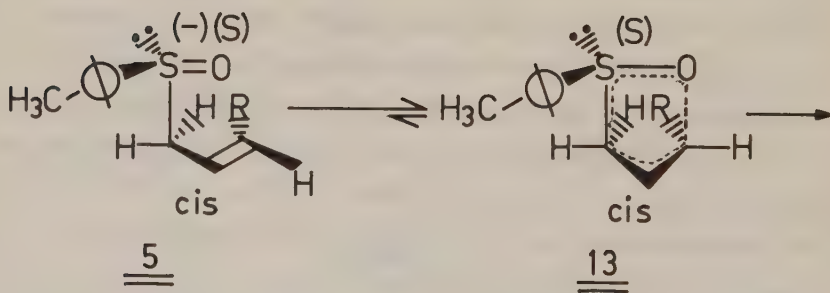
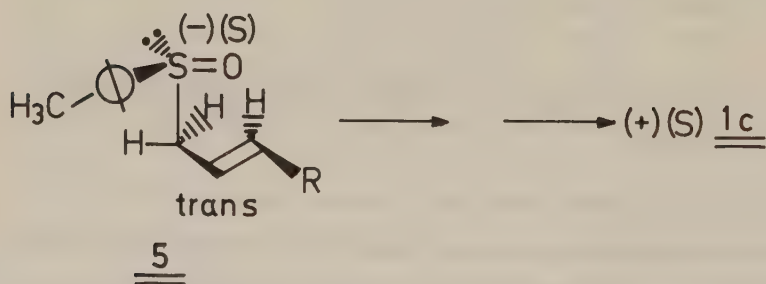
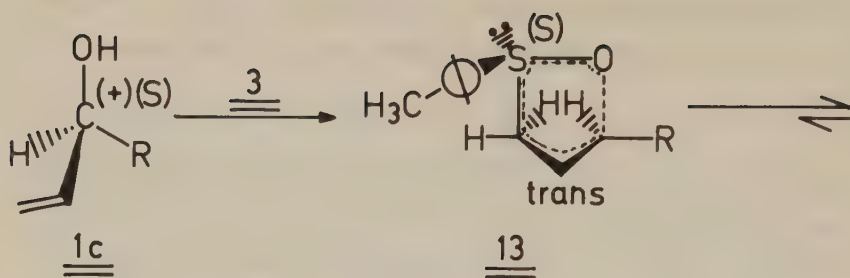
Als nächstes wollen wir betrachten, welchen Einfluß die cis- bzw. trans-Konfiguration der Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide 5 auf die Enantiomerenreinheit der Allylalkohole 1 haben, die daraus durch Entschwefelung erhalten werden.

II.6. Die Stereochemie der Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung II

Unseren Beobachtungen zufolge, entsteht aus (+)-(S)-Octenol 1c und dem Sulphenylchlorid 3 (-)-(S)-trans-Phenyl- Δ^2 -octenyl-sulfoxid (5c), was mit der Feststellung von Mislow übereinstimmt, daß aus (+)-(S)-Butenol 1a und dem Sulphenylchlorid 3b (-)-(S)-trans-p-Toluol- Δ^2 -butenyl-sulfoxid (5b) gebildet wird. Daraus läßt sich erkennen, daß die [2,3]sigmatrope Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung nur über einen, nämlich den "endo"-Übergangszustand 13 verläuft (vgl. Seite 13). Bei der Entschwefelung von (-)-(S) 5d entsteht demnach aus dem trans-Sulfoxid wieder (+)-(S)-Octenol 1c.

Nimmt man an, daß das cis-konfigurierte Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxid 5 ebenfalls über einen endo-Übergangszustand umlagert, dann gelangt man aus (-)-(S)-cis 5d zum enantiomeren Octenol, dem (-)-(R)-Octenol 1c.

Da bei der Protonierung des Anions 22 ein 7:3 trans/cis-Isomergemisch der (+)-(R)- Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide 5 erhalten wurde, konnte daraus bei der Entschwefelung bestenfalls ein Octenol 1c von 70-30 = 40% optischer Reinheit, d.h. mit einem



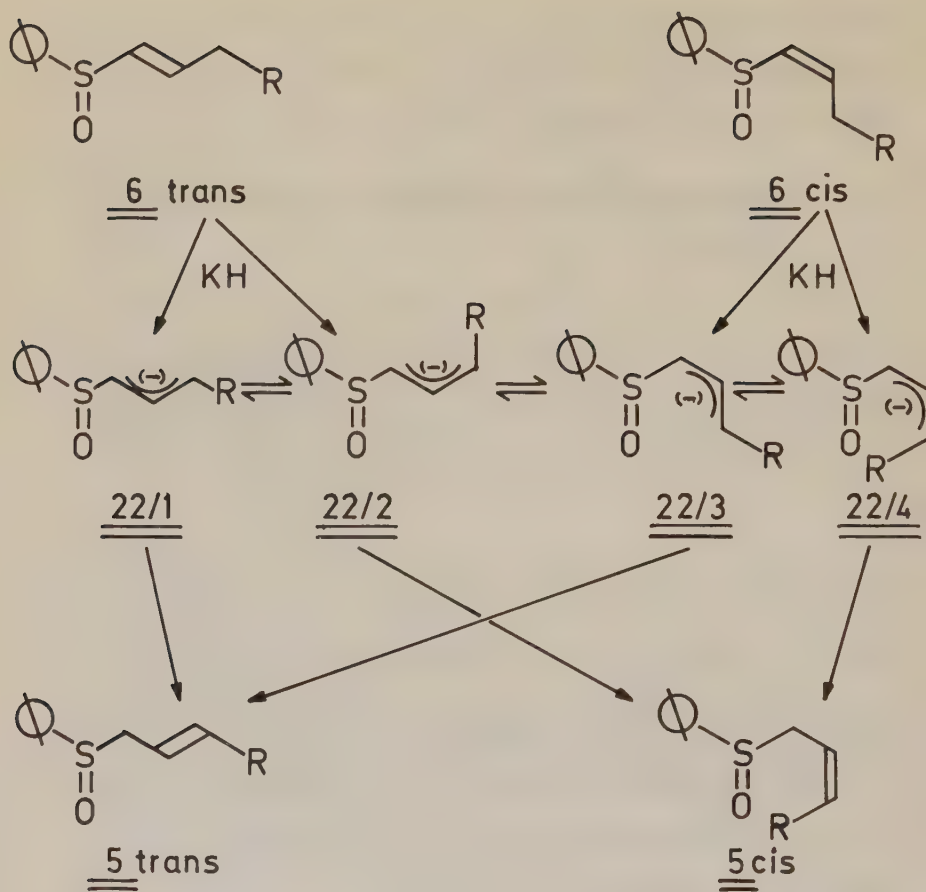
spezifischen Drehwert von $(-)$ 6.8° . erhalten werden. Damit wäre der größte Teil des Verlustes an optischer Aktivität bei der Entschwefelung von 5d erklärt.

II.7. Überlegungen zur Stereochemie der Sulfoxid-Anionen vom Typ 22

Eine Verbesserung der optischen Ausbeute bei der Darstellung der Allylalkohole 1c ließe sich dann erreichen, wenn es gelänge, das cis/trans-Verhältnis der Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide 5 vor der Entschwefelung ganz auf die Seite eines der beiden geometrischen Isomeren von 5 zu verlagern.

Bereits die Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide 6, die nach der Methode von Mikolajczyk erhalten wurden, fielen als cis/trans-Isomerengemische an (vgl. Seite 33). Möglicherweise läßt sich das cis/trans-Verhältnis bei den daraus erzeugten Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden 5 dadurch beeinflussen, daß man entweder nur vom cis oder nur vom trans-Isomeren ausgeht. Denn aus den trans- Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden 6 können durch Deprotonierung die Anionen 22/1 und 22/2 und aus den cis- Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden 6 die Anionen 22/3 und 22/4 entstehen. Protonierung von 22/1 und 22/3 führt zum trans- Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxid 5 und Protonierung von 22/2 und 22/4 zum cis- Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxid 5.

Ob ein Gleichgewicht zwischen den vier geometrisch isomeren Anionen 22/1 - 22/4 besteht^{102,103)} und wie sich dieses Gleichgewicht durch die Wahl des Lösungsmittels^{104,105)} oder des Kations¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾ beeinflussen läßt, soll noch weiter untersucht werden.

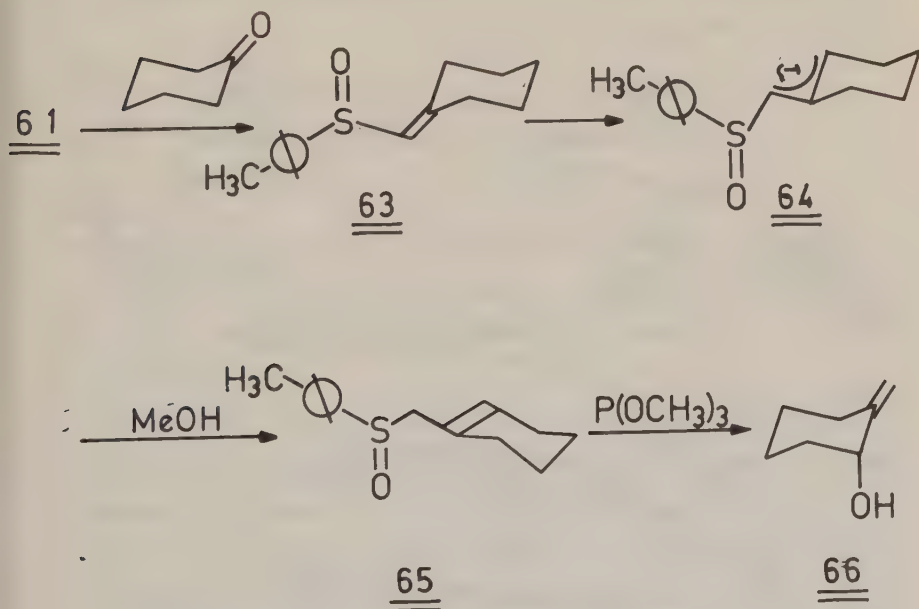


II.8. Darstellung von 2-Methylen-cyclohexanol (66) durch
Entschwefelung von Aryl-cyclohexen-1-yl-methan 64

Um das Problem der cis/trans-Isomerisierung der Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide und damit den Verlust an optischer Reinheit bei der Erzeugung von Allylalkoholen zu umgehen, wählten wir zur weiteren Untersuchung der Chiralitätsübertragung bei der [2,3]sigmatropen Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung

p-Toluolsulfinyl-cyclohexen-1-yl-methan (64), dessen Doppelbindung durch den Ring in einer Konfiguration festgelegt ist und aus dem somit nur ein Enantiomeres des 2-Methylen-cyclohexanols (66) entstehen sollte¹⁰⁸).

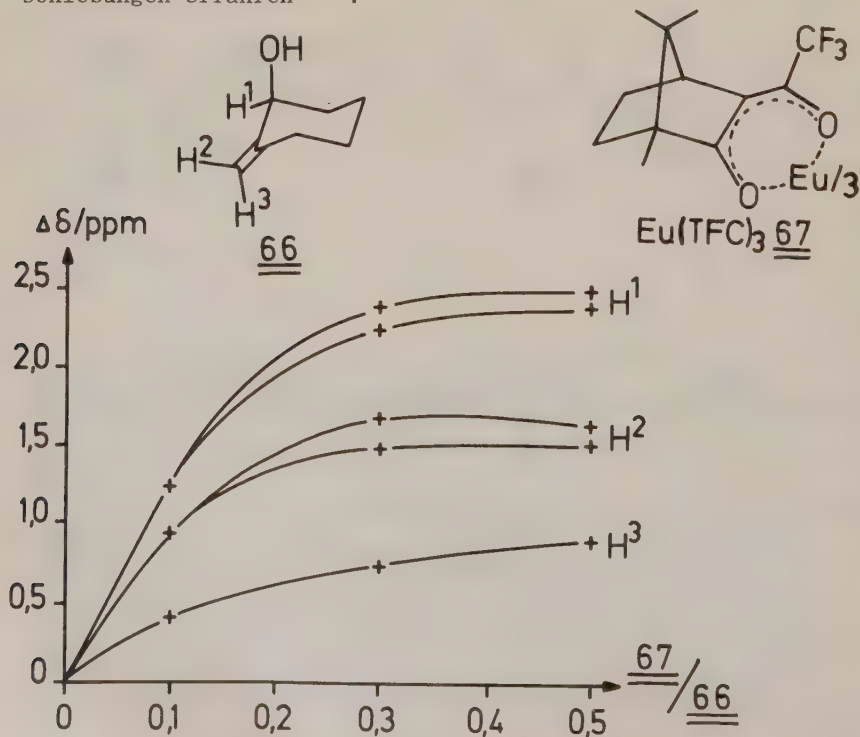
Durch Umsetzung von Cyclohexanon mit dem Anion 61 erhielten wir in 62% Ausbeute das Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxid 63. Dieses ließ sich durch Einwirkung von Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran gefolgt von Protonierung des Anions 64 mit Methanol zum Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxid isomerisieren. In situ Entschwefelung von 65 ergab 2-Methylen-cyclohexanol (66) mit einem spezifischen Drehwert von (+) 12.7° in 75% Ausbeute.



Optisch aktives 66 wurde bisher noch nicht beschrieben, deshalb mußte die optische Reinheit des erhaltenen Alkohols erst experimentell bestimmt werden, damit eine Aussage über das Ausmaß der Stereoselektivität bei der Entschwefelung von 65 gemacht werden konnte.

II.8.1. Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von 2-Methylen-cyclohexanol (66) mit Eu(TFC)₃ 67

Chirale NMR-Shift-Reagenzien wie z.B. Tris[3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyäthyliden)-d-camphorato]europium (67) ($\text{Eu}(\text{TFC})_3$)^{109, 110} bilden mit Enantiomeren chiraler Alkohole diastereomere Komplexe. Die NMR-Signale entsprechender Atome in den enantiomeren Alkoholen können dadurch unterschiedliche chemische Verschiebungen erfahren¹¹¹).



Das ^1H -NMR-Spektrum von 2-Methylen-cyclohexanol (66) zeigte für jedes der beiden Methylenprotonen ein Singulett. Das eine davon spaltet nach Zugabe von etwa 0.3 "Äquivalenten $\text{Eu}(\text{TFC})$, 67 deutlich zu zwei gleich hohen Signalen auf, wie an racemischem 66 festgestellt wurde (s. Skizze I).

Der optisch aktive Alkohol 66, den wir durch Entschwefelung des optisch aktiven Sulfoxids 65 erhielten, zeigte nach Zugabe der entsprechenden Menge des chiralen Shift-Reagenzes 67 diese beiden ^1H -NMR-Signale im Verhältnis 4:1. Dies entspricht einem Enantiomerenüberschuß von 60%. Reines (+)-2-Methylen-cyclohexanol (66) sollte demnach einen spezifischen Drehwert von (+) 21.3° zeigen.

Die Entschwefelung des Sulfoxids 65 verläuft also zu 60% stereoselektiv.

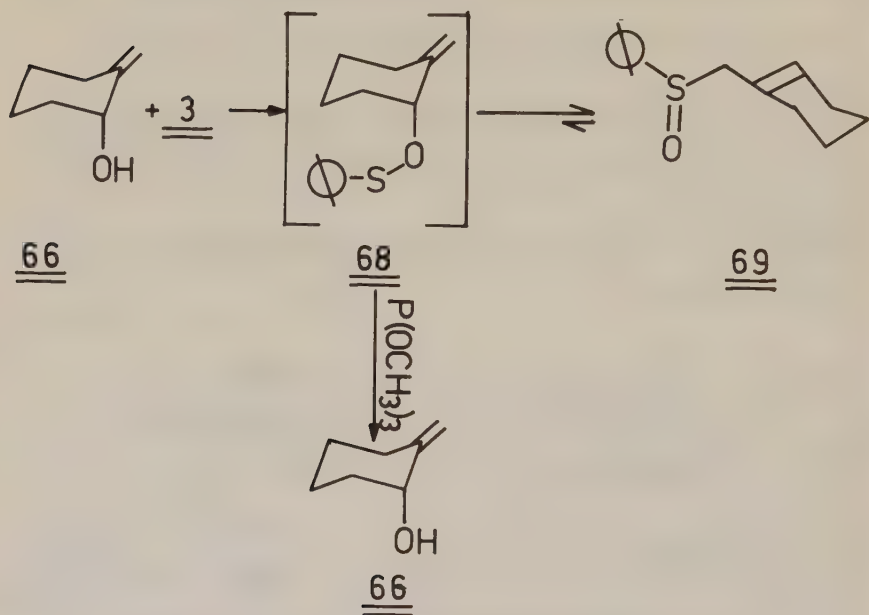
II.8.2. Die Stereoselektivität der [2,3]sigmatropen Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung in der Reaktionsfolge 66 + 3 $\rightarrow$ 68 $\rightarrow$ 66

Zur Klärung der Frage, warum bei der Entschwefelung des vermutlich optisch reinen Sulfoxids 65 das Methylen-cyclohexanol 66 nicht optisch rein entstand, wurde folgender Versuch durchgeführt:

Methylen-cyclohexanol 66 mit $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ (+) 0.13° wurde mit Phenylschwefelchlorid (3) über den Sulfensäureester 68 zum Sulfoxid 69 umgesetzt, das anschließend entschwefelt wurde.

Nach den beiden Reaktionsschritten 66 + 3 $\rightarrow$ 68 und 68 $\rightarrow$ 66 wurde Methylen-cyclohexanol 66 wiedergewonnen, das einen Verlust an optischer Reinheit von 21% zeigte.

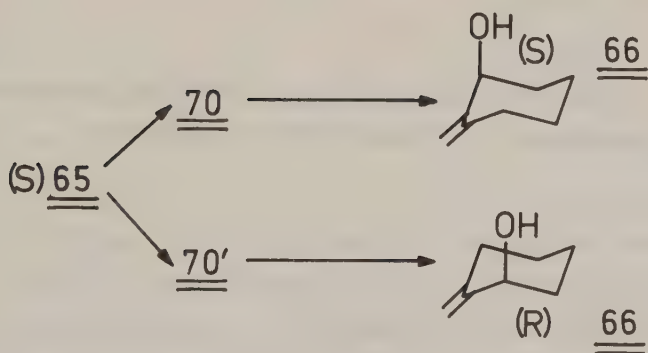
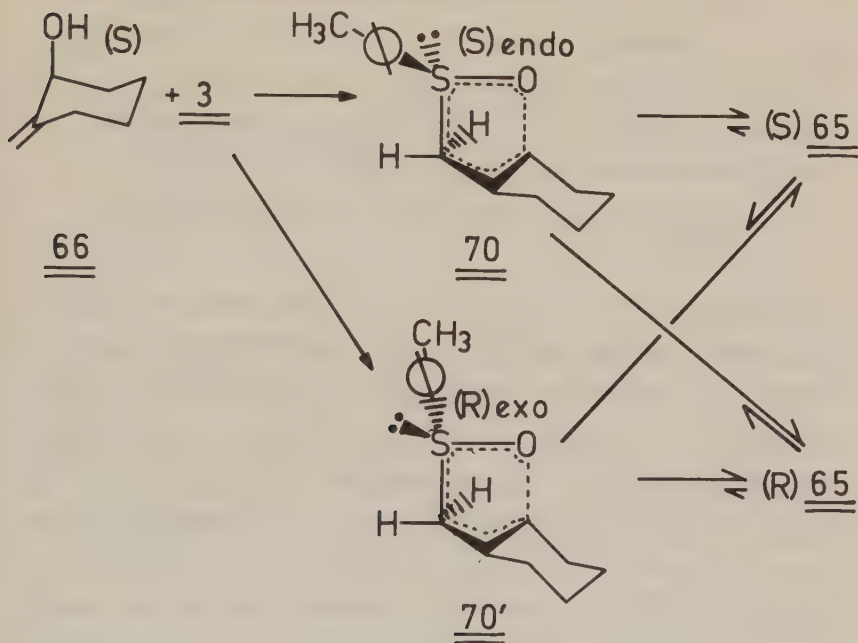
Die Stereoselektivität der einzelnen Umlagerungsschritte vom Sulfensäureester 69 zum Sulfoxid 68 und wieder zurück zum Sulfensäureester 69 kann aus diesen Daten nicht entnommen werden, da die einzelnen Reaktionsschritte in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität stattfanden.



II.9. Die Stereochemie der Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung III

Dieses Ergebnis läßt sich möglicherweise so interpretieren, daß bei der Bildung des Methylen-cyclohexanols 66 während der Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung diesmal zwei stereoisomere Übergangszustände durchlaufen wurden, die zu den beiden enantiomeren Sulfoxiden 65 bzw. bei der Entschwefelung zu

den beiden Enantiomeren des Alkohols 66 führten. Dies sei am Beispiel von (S) 66 als Ausgangsalcohol diskutiert.



Aus dem von (S) 66 abgeleiteten Sulfensäureester 69 entsteht über den "endo"-Übergangszustand 70 das (S) Sulfoxid 65

und über den "exo"-Übergangszustand 70' das (R) Sulfoxid 65. Bei der Rückreaktion und Entschwefelung entsteht aus dem (S) Sulfoxid 65 über den "endo"-Übergangszustand 70 wieder der (S) Alkohol 66, während über den "exo"-Übergangszustand 70' der (R) Alkohol 66 entsteht.

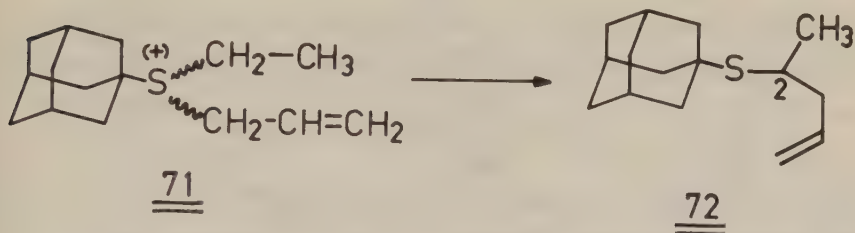
Aus dem (R) Sulfoxid 65 erhält man entsprechend über den "endo"-Übergangszustand 70 wieder den (R) Alkohol 66 und über den "exo"-Übergangszustand 70' den (S) Alkohol 66.

Das Verhältnis von "exo"- zu "endo"-Übergangszustand läßt sich wahrscheinlich durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussen, denn in dem weniger polaren Medium bei der Darstellung von 68 aus 66 und dessen nachfolgender Entschwefelung war offenbar ein Übergangszustand stärker bevorzugt, als in dem polareren Medium bei der von 63 ausgehenden Reaktion. Im ersten Fall entstanden nämlich über zwei Umlagerungen nur 10% des falschen Enantiomeren, während im zweiten Fall bei einem Umlagerungsschritt allein 20% des anderen Enantiomeren anfielen.

II.10. Das Verhältnis vom "endo" zum "exo"-Übergangszustand bei anderen [2,3]sigmatropen Umlagerungen

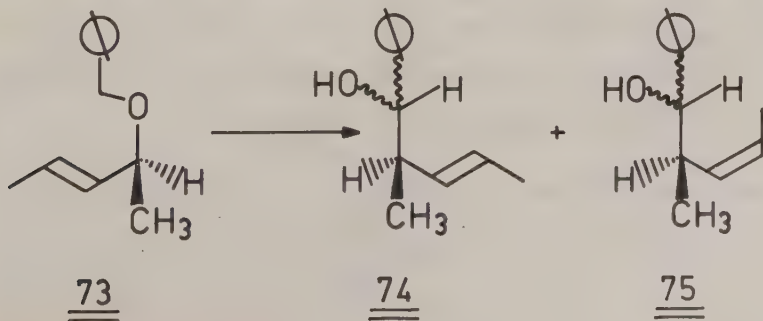
Wir stellten fest, daß bei den von uns untersuchten [2,3]-sigmatropen Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerungen in einem Fall die Umlagerung nur über den "endo"-Übergangszustand ablief. Bei den restlichen Umlagerungen, ausgehend von 6c und 69, war auch der "exo"-Übergangszustand beteiligt. Deshalb interessierten wir uns dafür, wie das Verhältnis vom "endo"- zum "exo"-Übergangszustand bei anderen [2,3]sigmatropen Umlagerungen ist.

Die Umlagerung von optisch aktivem 1-Adamantyl-allyl-äthyl-sulfonium-tetrafluoroborat (71) zu 1-Adamantyl-2-pent-4-enyl-sulfid (72) wurde von Trost untersucht¹¹²).



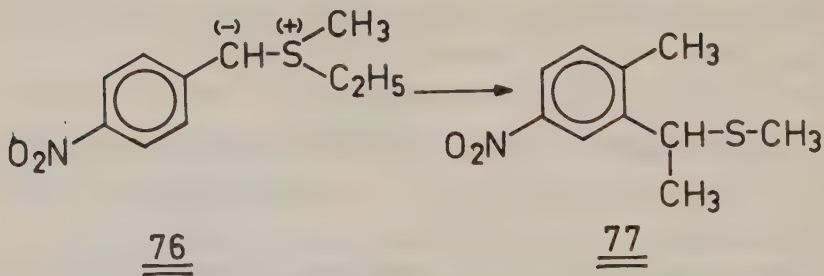
Bei dieser Reaktion wurde die Chiralität des Schwefels in 71 zu wenigstens 94% auf das Kohlenstoffatom (2) in 72 übertragen. Das heißt, daß diese Umlagerung praktisch nur über einen "Übergangszustand" abläuft. Ob dies über den "exo"- oder den "endo"-Übergangszustand geschieht, läßt sich nicht entscheiden, da die absolute Konfiguration von 71 nicht bekannt ist.

Baldwin erhielt bei der [2,3]sigmatropen Wittig-Umlagerung des optisch aktiven "Äthers" 73 die isomeren Alkohole 74 und 75 im Verhältnis 83:17¹¹³). Jeder dieser Alkohole fiel als Diastereomerenpaar an. Im Falle des trans-Alkohols 74 im Verhältnis 72:28 und bei dem cis-Alkohol 75 im Verhältnis 62:38.

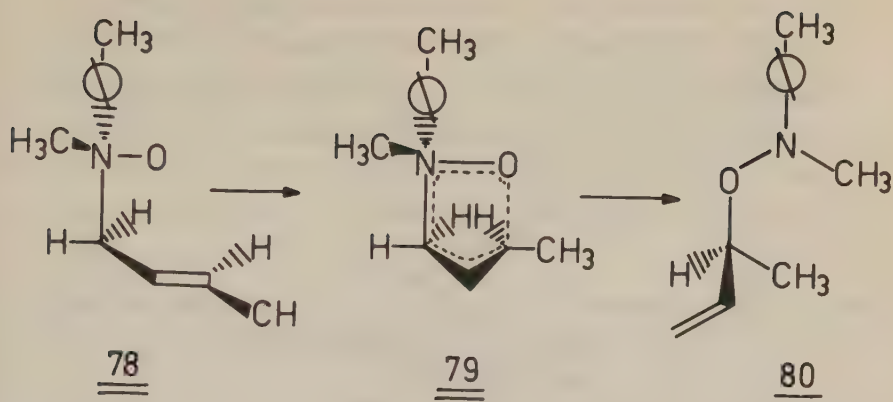


Nach Baldwins Daten läßt sich jedoch nur sagen, daß jeweils einer der beiden stereoisomeren "Übergangszustände" geringfügig bevorzugt wurde. Um eine Zuordnung zum "endo"- bzw. "exo"-Übergangszustand treffen zu können, bedürfte es genauerer Untersuchung der absoluten Konfiguration der erhaltenen Alkohole 74 und 75.

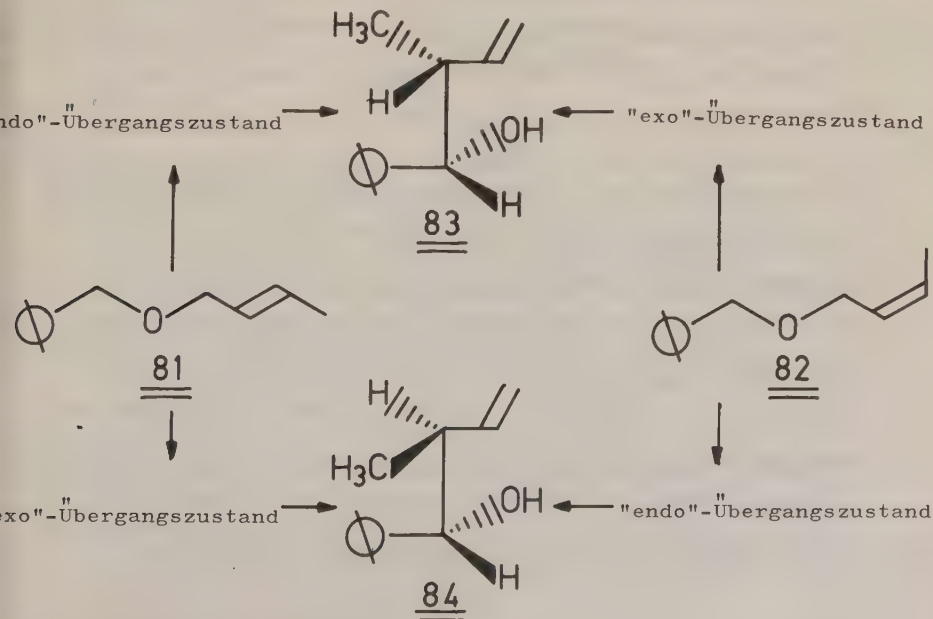
Die [2,3]sigmatrope Sommelett-Umlagerung von (+) Äthylmethyl-sulfonium-p-nitrobenzylid 76 zu (+) Methyl- α -(2-methyl-5-nitrophenyl)äthyl-sulfid 77 verläuft nach Campbell und Darwish nur zu ca. 20% stereoselektiv¹¹⁴⁾, was auch auf das Auftreten zweier stereoisomerer "Übergangszustände" zurückzuführen sein dürfte.



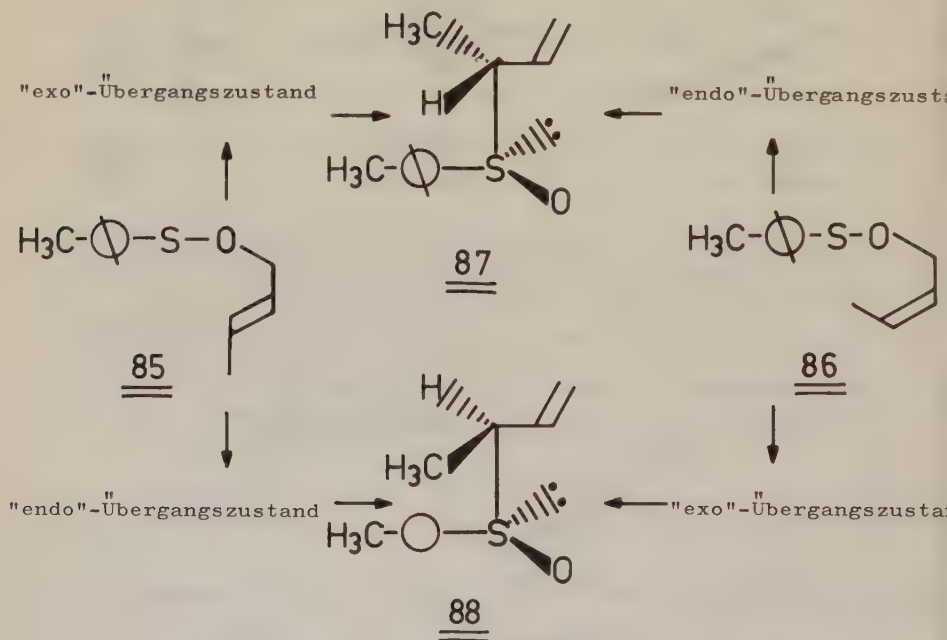
Bei der Meisenheimer-Umlagerung von (+) N-trans-Crotyl-N-äthyl-p-toluidin-oxid (78) zu (+) O-Methylvinylcarbinyln-äthyl-p-toluolhydroxylamin (80) konnten Inouye und Mitarbeiter 83% Erhalt der optischen Reinheit und eine Bevorzugung des "exo"-Übergangszustandes 79 feststellen¹¹⁵⁾.



Im Gegensatz zu den bisher angeführten Beispielen fand Rautenstrauch bei der Wittig-Umlagerung von trans- oder cis-Crotyl-benzyl-äther 81, 82 keine Bevorzugung eines Übergangszustandes. Er erhielt aus 81 wie aus 82 jeweils ein 1:1-Gemisch der diastereomeren Alkohole 83 und 84¹¹⁶).



Bei der entsprechenden [2,3]sigmatropen Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung von cis- und trans-Buten-2-yl-p-toluolsulfenat (85), (86) erhielt Rautenstrauch die beiden diastereomeren Sulfoxide 87 und 88 im Verhältnis 17:83 bzw. 83:17 (117).



Die Konfiguration der beiden diastereomeren Sulfoxide 87 und 88 ordnete Rautenstrauch in der Annahme zu, daß der "exo"-Übergangszustand gegenüber dem "endo"-Übergangszustand bei der [2,3]sigmatropen Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung bevorzugt ist. Da aber nach unseren experimentellen Daten (s. Seite 13) und nach den Angaben von Mislow⁷³⁾ diese Umlagerung bei 50 einheitlich über den "endo"-Übergangszustand verläuft, bleibt die Strukturzuordnung der diastereomeren Sulfoxide 87 und 88 durch Rautenstrauch zweifelhaft.

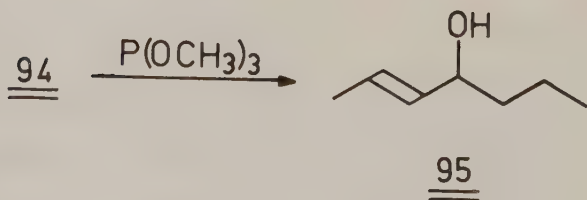
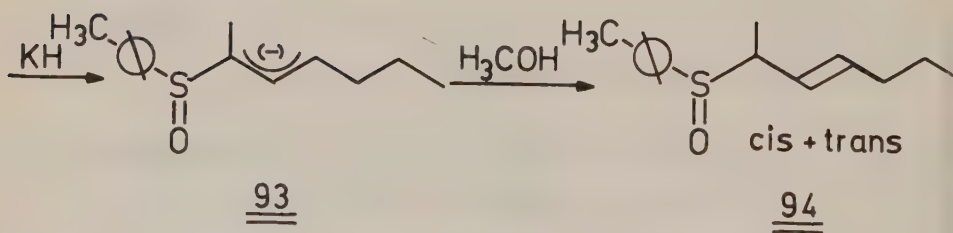
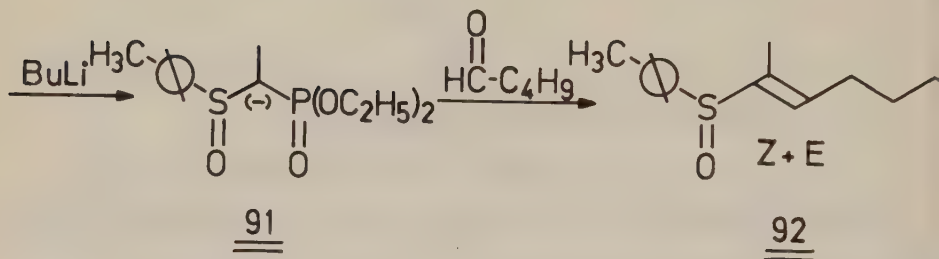
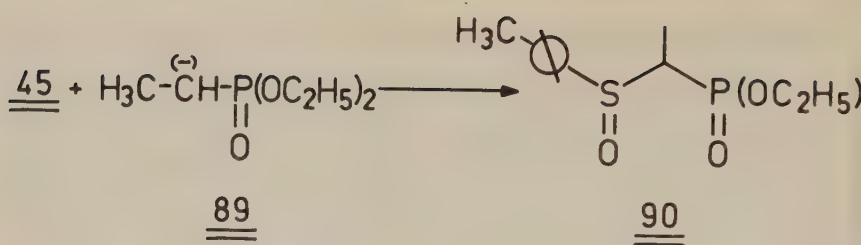
Eine allgemein gültige Aussage über die Bevorzugung des "exo"- oder des "endo"-Übergangszustandes bei [2,3]sigmatropen Umlagerungen läßt sich nach den vorliegenden Literaturdaten und nach den Daten aus eigenen Arbeiten nicht treffen. Dazu müßten noch weitere Untersuchungen über die Stereochemie der Ausgangs- und Endprodukte bei derartigen Umlagerungen durchgeführt werden.

II.11. α -substituierte Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide

Wir vermuteten, daß ein α -Substituent in Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden einen Einfluß auf das cis/trans-Verhältnis der daraus gebildeten Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide hat. Deshalb stellten wir optisch aktives 1-Diäthylphosphoryl-1-p-toluolsulfinyl-äthan (90) analog 60 aus dem Anion des Äthanphosphonsäure-diäthylesters 89 und p-Toluolsulfinssäure-menthylester (45) her. Aus dem Anion von 90, 91 und Aldehyden ließen sich α -substituierte Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide 92 erhalten, die mit Kaliumhydrid zu α -substituierten Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden 93 isomerisiert werden konnten. Bei der Umsetzung von 91 mit Pentanal erhielten wir 63% des cis/trans-Isomerengemisches von 92, das mit Kaliumhydrid über das Anion 93 zu 94 isomerisiert wurde.

Die Entschwefelung von 94 zu Hepten-2-ol-4 (95) sollte uns Aufschluß über den stereochemischen Verlauf der Entschwefelung α -substituierter Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxide geben.

Die Entschwefelung von dem in situ freigesetzten 94 lieferte 30% einer optisch aktiven Flüssigkeit, die laut Gaschromatogramm zu 75% aus Heptenol 95 bestand. Der zweite Hauptbestandteil mit 22% zeigte ein, dem Hepten-2-ol-4 (95) so ähnliches gaschromatographisches Verhalten, daß vermutet



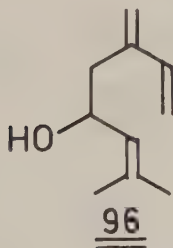
werden kann, daß es sich bei dieser Verbindung um ein Isomeres von 94 handelt.

Dieser Versuch zeigt, daß die Reaktionsfolge $\underline{92} \rightarrow \underline{93} \rightarrow \underline{94} \rightarrow \underline{95}$ auch mit α -Substituenten gelingt. Vor einer Identifizierung der zweiten Hauptkomponente des Entschwefelungsproduktes von $\underline{94}$ lassen sich jedoch keine quantitativen Angaben über den Einfluß eines α -Substituenten auf die Stereoselektivität der Entschwefelung von Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden machen.

Weiterhin ist noch zu beachten, daß die Literaturangaben über den spezifischen Drehwert von $\underline{94}$ nicht zuverlässig sind (118). Eine Bestimmung der optischen Reinheit mit Hilfe von $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ (vgl. Seite 44) könnte vermutlich eine sichere Aussage über die optische Reinheit des erhaltenen Heptenols $\underline{95}$ liefern.

II.12. Das Borkenkäferpheromon Ipsdienol

Ein interessanter optisch aktiver Allylalkohol ist das Ipsdienol $\underline{96}$, das Bestandteil des Versammlungspheromons verschiedener Borkenkäferarten ist^{7,119-121}).



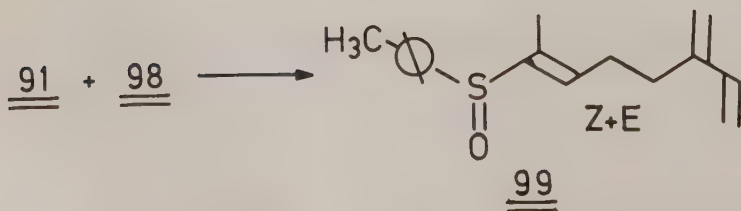
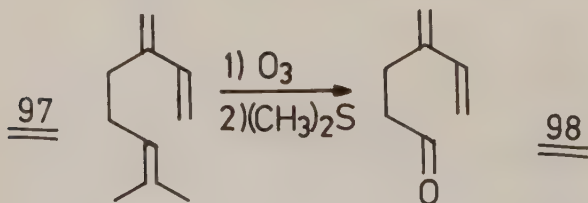
Bisher wurde $\underline{96}$ nur als Racemat und in geringer Ausbeute synthetisiert^{122,123}).

Die Bedeutung der optischen Aktivität auf die Wirkung eines Pheromons wurde bisher nur wenig untersucht¹²⁴⁾. Da es Anzeichen dafür gibt, daß von zwei Borkenkäferarten, die auf den gleichen Wirtsbäumen leben, die eine (+) und die andere (-)-Ipsdienol als Versammlungsphäromon erzeugt und daß das Pheromon der einen Art die Wirkung des Pheromons der anderen Art aufhebt, ist es von großem Interesse, gerade Ipsdienol optisch aktiv darzustellen¹²⁵⁾.

II.12.1. Darstellung und Entschwefelung von

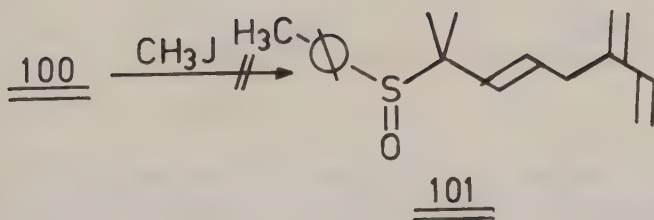
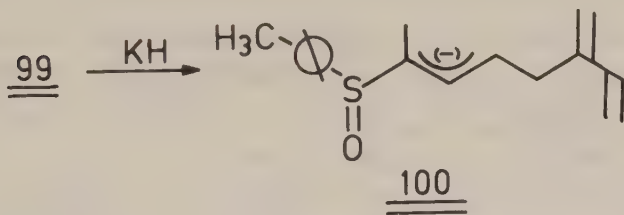
p-Toluol-(1,1-dimethyl-5-methylen)-heptadien-2,6-yl-sulfoxid (101)

Um Ipsdienol 96 nach dem Verfahren zur Darstellung von Allylalkoholen zu gewinnen, gingen wir von dem Aldehyd 98 aus^{126, 127)}, der durch Ozonolyse von Myrcen 97 leicht zugänglich ist. Aus 98 und dem Anion 91 erhielten wir das Z/E-Gemisch des p-Toluol-(1-methyl-5-methylen)-heptadien-1,6-yl-sulfoxids (99) in 68% Ausbeute.



Beim Versuch, 99 mit Kaliumhydrid zu anionisieren und das Anion 100 mit Methyljodid zu methylieren, wurde nur ein zähes braunes Öl isoliert, aus dem sich auch chromatographisch die Verbindung 101 nicht abtrennen ließ. (101 sollte zu Ipsdienol 96 entschwefelt werden.)

Anionisierung von 99 mit Lithium-diisopropylamid, Methylierung mit Methyljodid und anschließende Entschwefelung führte in geringer Ausbeute zu einem Produktgemisch, das nicht weiter aufgetrennt werden konnte.

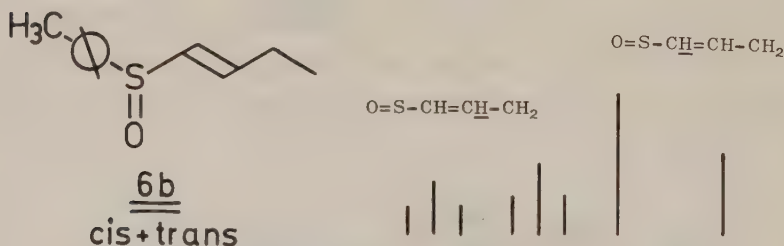


Die Versuche zur Darstellung von optisch aktivem 101, aus dem durch Entschwefelung Ipsdienol 96 erhalten werden soll, werden noch weiter geführt.

II.13. Die Stereoselektivität der Horner-Emmons-Reaktion

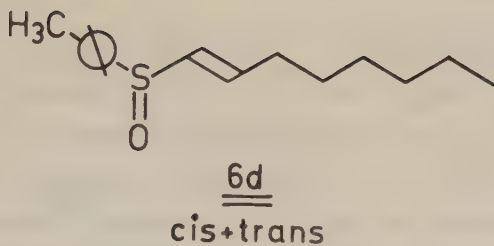
Während bei der Darstellung der Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide aus den Silyläthern 53 diese als trans-Isomere anfielen, entstanden bei der Horner-Emmons-Reaktion von 60 bzw. 90 mit Aldehyden Z/E-Gemische der Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide.

Die Isomeren von p-Toluol-buten-1-yl-sulfoxid (6b) konnten durch Säulenchromatographie an Kieselgel angereichert werden. Dies ermöglichte die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale der Doppelbindungsprotonen zu den entsprechenden Isomeren und damit die ungefähre Bestimmung des cis/trans-Verhältnisses. Die olefinischen Protonen von cis 6b ergaben ein Singulett, während die olefinischen Protonen der trans-Verbindung 6b die abgebildete Signalgruppe ergab.

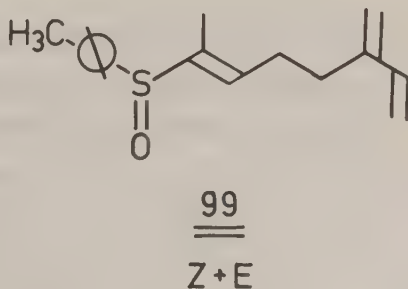
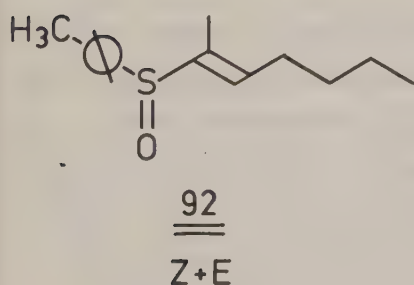


Das ^1H -NMR-Spektrum des aus 60 und Heptanal dargestellten 6d entsprach im olefinischen Bereich dem Spektrum von 6d. Durch Integration der Signale konnten wir das cis/trans-Verhältnis zu 1:2 bestimmen.

Zur Kontrolle wurde das Isomerengemisch von 6b ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei konnte an mehreren Signalen analoger C-Atome ebenfalls das cis/trans-Verhältnis von 1:2 festgestellt werden.

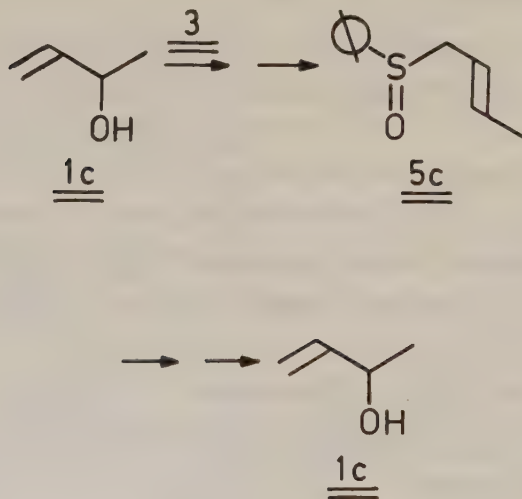


Das ^1H -NMR-Spektrum des Sulfoxids 92 zeigte für das eine olefinische Proton zwei Triplets im Verhältnis 2:1. Das bestätigte das ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem vier Signale Aufspaltung im Verhältnis 2:1 zeigten. Das Isomeren-Verhältnis bei der Verbindung 99 konnten wir nur ^{13}C -NMR-spektroskopisch bestimmen, da im ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung mehrere olefinische Signale übereinander lagen, so daß eine Integration keine Aussage erlaubte. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ließ sich für 99 ein Isomeren-Verhältnis von 3:2 entnehmen. Eine Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen Isomeren der Verbindungen 92 und 99 konnte nicht mit Sicherheit getroffen werden.

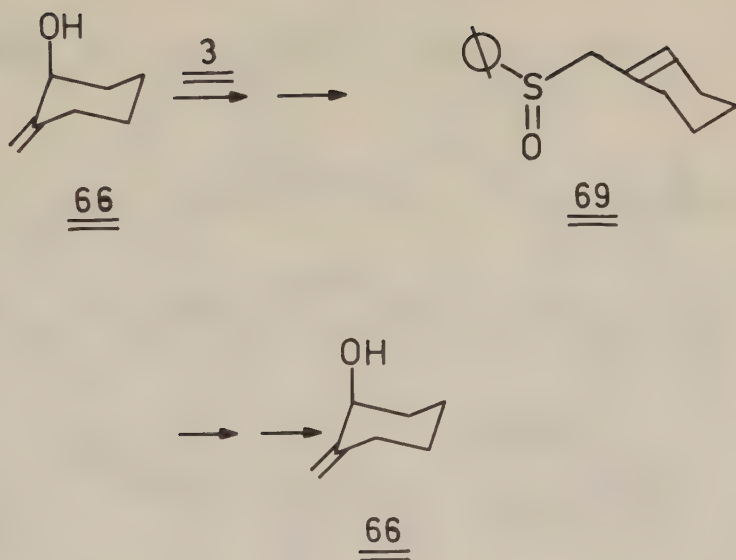


III. ZUSAMMENFASSUNG

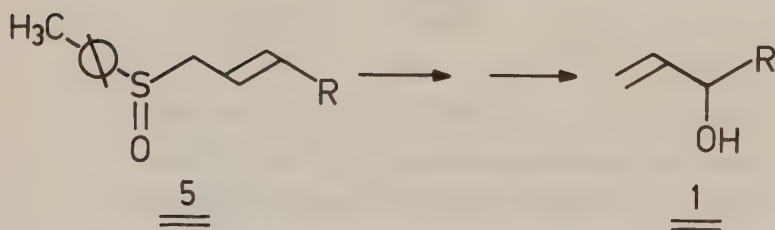
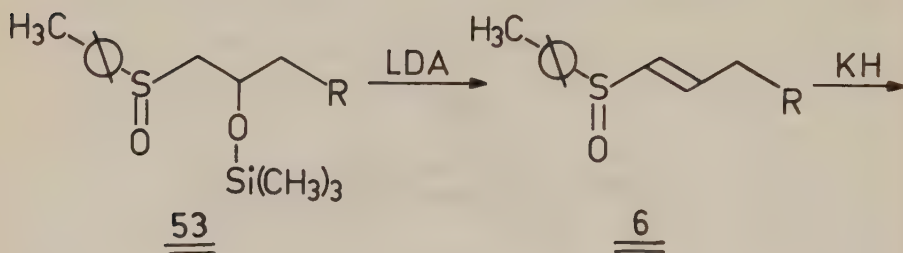
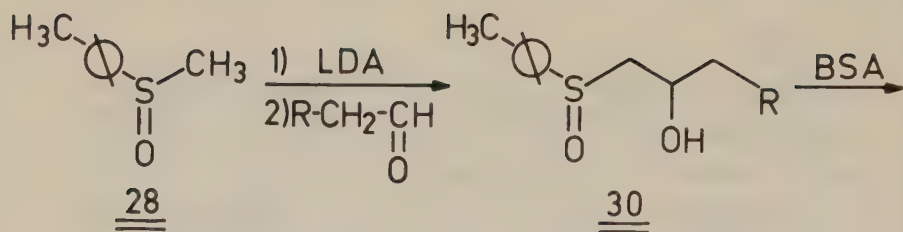
Octen-1-ol-3 (1c) von $[\alpha]_D^{25}$ (+) 15.62° wurde bei -78°C mit Phenylsulfenylchlorid (3) in das (-)- Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxid 5c überführt, aus dem durch Trimethylphosphit/Methanol Octen-1-ol-3 (1c) von $[\alpha]_D^{25}$ (+) 15.70° wiedergewonnen wurde. Die Chiralitätsübertragung bei der [2,3]sigmatropen Sulfensäure-ester-Sulfoxid-Umlagerung läuft demnach racemisierungsfrei und einheitlich über einen "endo"-Übergangszustand.



Bei der Reaktionsfolge 66 $\rightarrow$ 69 $\rightarrow$ 66 trat ein 20%iger Verlust an optischer Reinheit auf, da die Umlagerung sowohl über den "exo"- als auch über den "endo"-Übergangszustand ablief.

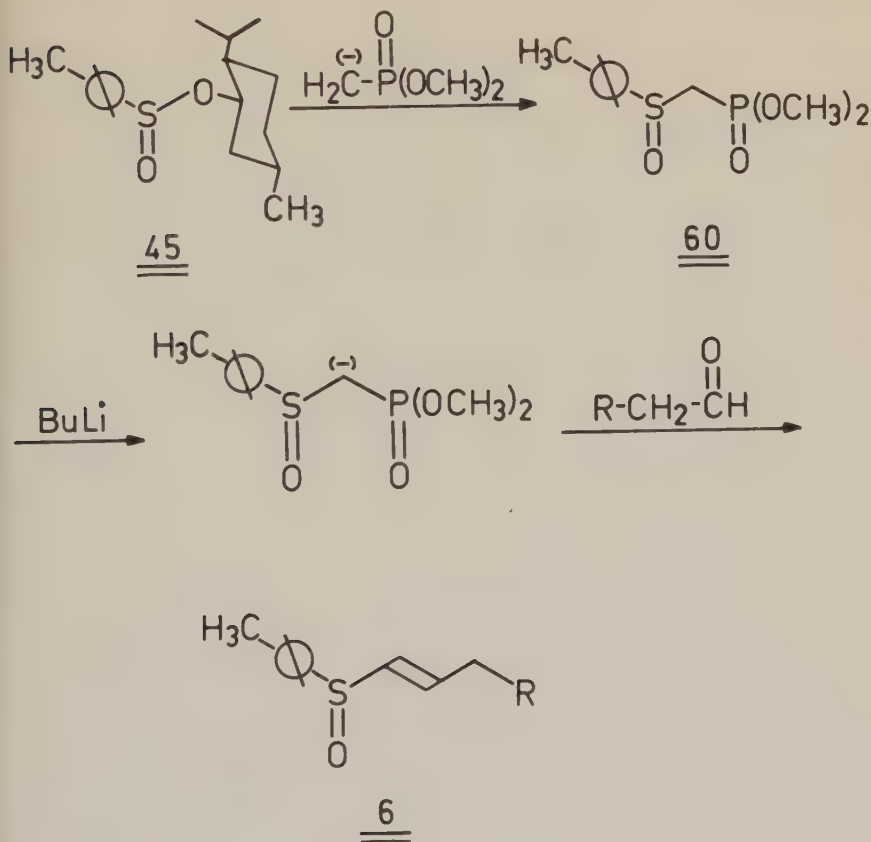


Aus (+)-p-Toluol-methyl-sulfoxid (28) wurden durch Kondensation mit Aldehyden β -Hydroxysulfoxide 30 (30-60%) hergestellt und mit Bis-[trimethylsilyl]-acetamid zu Silyläthern 53 umgesetzt (90%), aus denen wir mit Lithiumdiisopropylamid Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxide 6 (50-70%) erhielten. Diese ließen sich durch Anionisierung mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran und Protonierung mit Methanol zu den Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden 6 isomerisieren (60-95%), die dann in situ entschwefelt wurden. Schwierigkeiten bei der Reinigung der erhaltenen Produkte 5, 6 und 1 ließen bei dieser Reaktionsfolge keine Aussage über eine Chiralitätsübertragung zu.



Aus dem Sulfinssäureester 45 und dem Anion des Methanphosphonsäureesters (59) wurde das optisch aktive Phosphorylsulfoxid 60 (70%) erhalten, das mit Aldehyden und Ketonen zu Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden 5 kondensiert wurde (60-70%). Mit Aldehyden wurden cis/trans-Isomerengemische von 5 erhalten. Durch Hydrierung von 6b zum bekannten p-Toluol-butyl-sulfoxid (36) wurde die optische Reinheit von 6b und damit von 60 zu wenigstens 98.5%

bestimmt. 6d wurde wie oben zu einem cis/trans-Isomerengemisch von 5d isomerisiert und außerdem zu Octenol 1c von 20%iger optischer Reinheit entschwefelt.



Der Verlust an optischer Aktivität ist auf das Vorliegen von cis/trans-Isomeren bei 5d zurückzuführen. Die analoge Umsetzung von 60 mit Cyclohexanon ergibt über 63 (62%) und 65 (95%) Methylencyclohexanol 66 in 60%iger optischer Reinheit.

heit (75%). Der Verlust an optischer Aktivität ist durch das Durchlaufen zweier diastereomerer "Übergangszustände bei der [2,3]sigmatropen Umlagerung bedingt.

IV.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

IV.1. Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (Firma Büchi, Flävil/Schweiz) bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden von der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie in Marburg ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer 521, 157 aufgenommen. Die Banden sind durch ihre Wellenzahl (cm^{-1}) und durch eine ungefähre Intensitätsangabe (s = stark, m = mittel, w = schwach) gekennzeichnet.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzgeräten Varian T-60 oder Varian XL-100 mit TMS als innerem oder äußerem Standard aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist stets in τ -Werten angegeben.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzgerät Varian CFT-20 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist stets in δ -Werten angegeben.

Die spezifischen Drehwerte der optisch aktiven Substanzen wurden mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter 141 gemessen.

Alle Reaktionen mit metallorganischen-Verbindungen und mit Metallhydriden wurden in trockenen Apparaturen unter hochgereinigtem Stickstoff und in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

IV.2. Eine verbesserte Darstellung von (+)-Octen-1-ol-3 (1c)

IV.2.1. Die Darstellung des (+)- α -Phenyl-äthyl-ammoniumsalzes von Octen-1-yl-3-hydrogenphthalat (20)

Zu einer Lösung von 110 g (0.4 mol) des Octen-1-yl-3-hydrogenphthalats (18) in 300 ml wasserfreiem Athanol wurden unter Rühren 48.5 g (0.4 mol) (+)- α -Phenyl-äthyl-amin (19) (Schuchardt) $[\alpha]_D^{20}$ (-) 37.4° getropft.

Beim Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur kristallisierte das Diastereomereengemisch von 20 aus. Siebenmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril ergab 52 g (65%) des einen diastereomeren α -Phenyl-äthyl-ammoniumsalzes von Octen-1-yl-3-hydrogenphthalat (20) vom Schmp. 116-117°C.

C-H-N-Bestimmung

$C_{24}H_{31}NO_4$ (397.52) Ber. C 72.52 H 7.86 N 3.52
Gef. C 72.61 H 7.97 N 3.49

Spezifischer Drehwert (c = 1 in Aceton)

λ /nm	$[\alpha]^{25/^\circ}$	λ /nm	$[\alpha]^{25/^\circ}$
589	(-) 16.3	436	(-) 34.2
578	(-) 17.4	365	(-) 55.9
546	(-) 19.8		

¹H-NMR-Spektrum Nr. 1 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 0.9-1.3 (s, NH₃⁺, 3H), 2.2-3.0 (m, 9 arom. H), 3.8-4.4 (m, 1 vinylisches H), 4.5-5.1 (m, =CH₂ und O-CH, 3H), 5.5-6.0 (q, J = 7 Hz, N-CH, 1H), 8.0-9.4 (m, 17H).

¹³C-NMR-Spektrum Nr. 1 (CDCl₃, TMS intern)

δ = 174.5 (-COO-), 167.3 (-COO⁺), 140.8, 140.0, 136.8, 130.8, 130.3, 128.6, 128.1, 127.7, 126.7 (8 arom. und 1 olefinisches C), 116.3 (=CH₂), 75.2 (C-O), 51.0 (C-NH₃⁺), 34.2, 31.7, 24.7, 22.5, 21.4, 14.0 (6C).

IR-Spektrum Nr. 1 (KBr-Preßling)

2950 (s), 1730 (m), 1630 (m), 1540 (m), 1270 (s), 1140 (m), 1090 (m), 930 (m), 700 (m) cm⁻¹.

IV.2.2. Die Umsetzung von 20 zu (+)-Octen-1-yl-3-hydrogenphthalat (18)

40.0 g (0.1 mol) des Salzes 20 wurden mit 50 ml Aceton übergossen und durch Zugabe von 50 ml 10%iger Salzsäure (0.14 mol) gelöst. Nach Verdünnen mit 200 ml Wasser wurde dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Petroläther (60-70°) umkristallisiert. Dabei wurden 27.2 g (95%) Hydrogenphthalat 18 vom Schmp. 59-60°C erhalten.

Spezifischer Drehwert ($c = 1$ in Aceton)

λ / nm	$[\alpha]^{25}_{\text{D}}$	λ / nm	$[\alpha]^{25}_{\text{D}}$
589	(+) 11.9	546	(+) 14.7
578	(+) 12.5	436	(+) 30.2

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ Nr. 2 (CDCl_3 , TMS intern)

$\tau = 2.0$ (m, 4 arom. H), 3.8-4.9 (m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{O}-\text{CH}$, 4H),
7.9-9.4 (m, 11H).

IV.2.3. Die alkalische Hydrolyse von $\underline{\underline{18}}$ zu $(+)\text{-Octen-1-ol-3}$ ($\underline{\underline{1c}})$

25.0 g (0.9 mol) des Hydrogenphthalats $\underline{\underline{18}}$ wurden mit 20 ml 5N äthanolischer Kaliumhydroxidlösung versetzt und anschließend 30 min einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei wurden 600 ml Destillat erhalten, die je dreimal mit 100 ml Chloroform extrahiert wurden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden 11 g (90%) $(+)\text{-Octen-1-ol-3}$ von $[\alpha]^{25}_{\text{D}}$ (+) 15.62° (Lit.⁴⁸⁾ (+) 16.9° erhalten.

IV.3. Δ^2 -Octenyl-phenyl-sulfoxid (5c) aus -Octen-
1-ol-3 (1c) und Phenylschwefelchlorid (3)

Zu 12.8 g (0.1 mol) Octen-1-ol-3 (1c) in 100 ml THF wurde bei -78°C soviel n-Butyllithium (Schuchardt, 2.0 M in Hexan) getropft, bis das als Indikator zugegebene α,α' -Bipyridyl¹²⁸⁾ nach Rot umschlug. Nach 15 min wurden zu der Reaktionslösung 14.5 g (0.1 mol) Phenylschwefelchlorid (3) in 100 ml THF getropft.

Nach dem Erwärmen auf 0°C wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen im Wasserstrahlvakuum verblieben 17.0 g (0.7 mol) Δ^2 -Octenyl-phenyl-sulfoxid (5c).

3.0 g des Sulfoxids 5c wurden zur Analyse mit Chloroform/Essigester 20:1 an 120 g Silicagel (Woelm, Akt. I) chromatographiert und über Phosphorpentoxid getrocknet.

C-H-S-Bestimmung

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}$ (236.38)	Ber.	C 41.14	H 8.53	S 13.56
	Gef.	C 41.29	H 8.71	S 13.8

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Nr. 3 (CDCl_3 , TMS intern)

τ = 2.5 (s, 5 arom. H), 4.1-5.1 (m, $\text{CH}=\text{CH}$, 2H), 6.6 (d, J = Hz, 2H) 7.7-8.2 (m, $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}$, 2H), 8.3-9.3 (m, 9H).

IR-Spektrum Nr. 2 (Film)

2950 (s), 1730 (m), 1660 (w), 1590 (w), 1470 (m), 1450 (m), 1290 (m), 1090 (m), 1050 (s), 970 (m), 750 (m), 690 (m).

IV.3.1. (-) 5c aus (+) 1c und 3 sowie die anschließende
Entschwefelung von 5c

2.6 g (20 mmol) (+)-Octen-1-ol-3 (1c) von $[\alpha]_D^{25}$ (+) 15.62° wurden entsprechend IV.3. mit Phenylschwefelchlorid (3) zu (-)- Δ^2 -Octenyl-phenyl-sulfoxid umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf -30°C wurde die Reaktionslösung vorsichtig mit einer Mischung aus 5 ml Trimethylphosphit und 10 ml Methanol versetzt. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur war das ¹H-NMR-Phenyl-Signal des Sulfoxids 5c verschwunden und nur noch das ¹H-NMR-Signal des entstandenen Methyl-phenyl-sulfids zu beobachten. Jetzt wurde mit 30 ml gesättigter Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 80 g Silicagel (Woelm, Akt. III) chromatographiert. Zuerst wurde das Methyl-phenyl-sulfid mit Petroläther (60-70°) und danach das Octen-1-ol-3 (1c) mit "Athyläther" eluiert, während das Trimethylphosphat auf der Säule haften blieb.

Es wurden 1.85 g (71%) (+)-Octen-1-ol-3 (1c) wiedergewonnen. Nach Destillation zeigte es ein $[\alpha]_D^{25}$ von (+) 15.70°.

IV.3.1.1. Nach Anionisierung mit Kaliumhydrid

1.3 g (10 mmol) (+)-Octen-1-ol-3 (1c) von $[\alpha]_D^{25}$ (+) 1.63° wurden entsprechend IV.3.1. umgesetzt und bei -30°C mit 480 mg (12 mmol) Kaliumhydrid versetzt. Nach 1 h bei 0°C wurde wie oben entschwefelt.

Dabei wurden 0.9 g (65%) (+)-Octen-1-ol-3 (1c) von $[\alpha]_D^{25}$ (+) 0.44° erhalten (27% Erhalt der optischen Aktivität).

IV.4. Die Darstellung von Phenyl-(1-phenylpropenyl-3)sulfoxid
(5e)

6.7 g (50 mmol) 1-Phenyl-allylalkohol (1e) wurden nach IV.3. mit 7.3 g Phenylschwefelchlorid (3) umgesetzt. Das kristalline Reaktionsprodukt wurde unter Erwärmen in 10 ml Methylenchlorid gelöst und mit 50 ml Petroläther (60-70°) wieder ausgefällt. Dabei wurden 9.2 g (75%) Phenyl-(1-phenylpropenyl-3)sulfoxid (5e) vom Schmp. 85°C erhalten.

C-H-S-Bestimmung

$C_{15}H_{14}OS$ (242.34) Ber. C 74.30 H 5.82 S 13.23
Gef. C 74.30 H 5.76 S 13.01

1H -NMR-Spektrum Nr. 4 ($CDCl_3$, TMS intern)

τ = 2.6 (s, 5 arom. H), 2.9 (s, 5 arom. H), 3.8 (d, J = 16 Hz von t, J = 14 Hz, 1H), 6.5 (d, J = 14 Hz, CH_2 , 2H).

IR-Spektrum Nr. 3 (KBr-Preßling)

1445 (m), 1055 (s), 940 (s), 750 (s), 700 (s), 690 (s), 5525 (m) cm^{-1} .

IV.4.1. Die Entschwefelung von 5e

2.5 g (10 mmol) Phenyl-(1-phenylpropenyl-3)sulfoxid (5e) wurden analog IV.3.1. umgesetzt und das Reaktionsprodukt wurde ebenfalls entsprechend IV.3.1. isoliert. Dabei wurden 0.8 g 1-Phenyl-allyl-alkohol¹³⁰⁾ (75%) erhalten.

IV.5. Die Darstellung von β -Ketosulfoxiden 29

IV.5.1. Die Kondensation von Methyl-phenyl-sulfoxid und Propionsäuremethylester zu 1-Phenylsulfinyl-butanon-2 (29b)

Eine Lösung von 30 mmol Lithium-diisopropylamid wurde durch Zutropfen von 16 ml (32 mmol) n-Butyllithium (Schuchardt, 2.0 M, in Hexan) bei 0°C zu 3.0 g (30 mmol) Diisopropylamin in 30 ml THF erzeugt. Dazu wurden 4.2 g (30 mmol) Methyl-phenyl-sulfoxid in 30 ml THF und nach 30 min 1.3 g (15 mmol) Propionsäuremethylester bei Raumtemperatur getropft. Nach 2 h wurde mit halbgesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die anschließend mit 0.1 N Salzsäure auf p_{H}^4 angesäuert wurde. Die wässrige Phase wurde viermal mit je 60 ml "Äthyläther" ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus 20 ml "Äthyläther" umkristallisiert. Dabei wurden 2.0 g (68%) 1-Phenyl-sulfinyl-butanon-2 (29b) vom Schmp. 63.5-64.5°C erhalten.

C-H-S-Bestimmung

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (196.27)	Ber. C	61.19	H 6.16	S 16.33
	Gef. C	61.20	H 6.12	S 16.27

^1H -NMR-Spektrum Nr. 5 (CDCl_3 , TMS extern)

τ = 2.5-2.9 (m, 5 arom. H), 6.3 (s, CH_2 isoliert, 2H), 7.7 (q, $\underline{J}$ = 7 Hz, CH_2 , 2H), 9.2 (t, $\underline{J}$ = 7 Hz, CH_3 , 3H).

IR-Spektrum Nr. 4 (KBr-Preßling)

2950 (s), 1740 (s), 1590 (m), 1450 (s), 1310 (m), 1090 (s),
1040 (s), 1010 (s), 790 (m), 750 (s), 695 (m) cm^{-1} .

IV.5.2. Versuche zur Alkylierung von 1-Phenylsulfinyl-butanon-2 (29b)

IV.5.2.1. Durch Anionisierung mit Lithium-diisopropylamid und Alkylierung mit Methyljodid

1.0 g (5 mmol) 1-Phenylsulfinyl-butanon-2 (29b) wurden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C zu einer Lösung von 5 mmol Lithium-diisopropylamid in 10 ml THF getropft. Nach 15 min wurde dazu 1.0 g (7 mmol) Methyljodid gegeben und es wurde noch weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Waschen mit 50 ml halbgesättigter Ammoniumchloridlösung, Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels wurden 0.65 g (65%) Ausgangsprodukt 29b wiedererhalten.

IV.5.2.2. Durch Anionisierung mit Kaliumhydrid und Alkylierung mit Methyljodid

Wie oben wurde 1.0 g (5mmol) 1-Phenylsulfinyl-butanon-2 (29b) mit einer Suspension von 135 mg (5.5 mmol) Kaliumhydrid in 10 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Dabei wurden 0.6 g (60%) Ausgangsprodukt 29b erhalten.

IV.6. Die Kondensation von (+)-Methyl-p-tolyl-sulfoxid
(28) und Aldehyden zu β -Hydroxysulfoxiden 30

IV.6.1. Die Darstellung von 1-p-Toluolsulfinyl-octanol-2
(30d)

Eine Lösung von 53 mmol Lithium-diisopropylamid in 50 ml THF wurde analog IV.5.1. hergestellt. Dazu wurden bei -78°C 7.1 g (46 mmol) (+)-Methyl-p-tolyl-sulfoxid von $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ (+) 177° in 50 ml THF getropft. Nach 15 min Rühren wurden zu dem Reaktionsgemisch 5.5 g (50 mmol) n-Heptanal in 50 ml THF gegeben. Nach weiteren 30 min bei -78°C wurde dreimal mit je 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen.

Es wurden 13.3 g (100%) Rohprodukt erhalten. Dieses wurde in 15 ml Methylenchlorid gelöst und mit 70 ml Petroläther ($60-70^{\circ}$) wieder ausgefällt. Dabei wurden 3.5 g des einen diastereomeren 1-p-Toluolsulfinyl-octanol-2 (30d) vom Schmp. 80°C isoliert.

C-H-S-Bestimmung

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ (268.4) Ber. C 67.12 H 9.01 S 11.95
Gef. C 67.28 H 8.89 S 11.9

Spezifischer Drehwert ($c = 1$ in Aceton)

λ/nm	$[\alpha]^{25}/^{\circ}$	λ/nm	$[\alpha]^{25}/^{\circ}$
589	(+) 201.1	436	(+) 498.6
578	(+) 213.5	365	(+) 1026
546	(+) 246.2		

^1H -NMR-Spektrum Nr. 6 (CDCl_3 , TMS intern)

τ = 2.6 (AB, J = 9 Hz, 4 arom. H), 5.4-6.2 (m, O-H, O-C-H, 2H), 6.6-7.3 (m, O=S-CH₂, 2H), 7.5 (s, CH₃ am Aromat, 3H), 8.2-9.3 (m, 13H).

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 2 (C_6D_6 , TMS intern)

δ = 142.5, 141.2, 130.1, 124.4 (6 arom. C), 68.5 (C-OH), 64.2 (O=S-CH₂), 37.8, 32.2, 29.6, 25.6, 23.0 (5 CH₂), 21.1 (CH₃ am Aromat), 14.3 (CH₃).

IR-Spektrum Nr. 5 (KBr-Preßling)

3335 (s), 2925 (s), 1595 (w), 1490 (m), 1435 (m), 1370 (m), 1080 (m), 1010 (s), 970 (s), 820 (s), 520 (s) cm^{-1} .

Gemisch der beiden Diastereomeren

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 3 (C_6D_6 , TMS intern)

δ = 142.1 (I), 142.0 (II), 141.2 (I), 140.8 (II), 130.1, 124.6 (II), 124.3 (I), 67.8 (I), 65.9 (I), 65.7 (II), 65.1 (II), 38.0 (II), 37.6 (I), 32.1, 29.6, 25.7, 22.9, 21.2, 14.2.

IV.6.2. Die Darstellung von 3-Phenyl-1-p-toluolsulfinyl-
propanol-2 (30f)

Analog IV.5.1. wurden 7.7 g (50 mmol) (+)-Methyl-p-tolyl-
sulfoxid (28) von $[\alpha]_D^{25}$ (+) 177° anionisiert und mit 6.0 g
(50 mmol) Phenylacetaldehyd umgesetzt. Nach Aufarbeitung
wurden 12.3 g (90%) rohes Diastereomerengemisch von 30f er-
halten. Umkristallisieren aus 80 ml Methylenchlorid/Petrol-
äther (60-70°) 1:3 ergab 5.4 g 3-Phenyl-1-p-toluol-sulfinyl-
propanol-2 (30f) vom Schmp. 125-126°C (Diastereomeres I) und
3.4 g 30f vom Schmp. 100-101°C (Diastereomeres II).

C-H-S-Bestimmung

C₁₆H₁₈O₂S (274.40) Ber. C 70.04 H 6.61 S 11.69
Gef. C 69.84 H 6.60 S 11.9

Diastereomeres I

Spezifischer Drehwert (c = 1 in Aceton)

λ /nm	$[\alpha]^{25}/^\circ$	λ /nm	$[\alpha]^{25}/^\circ$
589	(+) 239.0	436	(+) 574.0
578	(+) 251.0	365	(+) 1128
546	(+) 292.5		

¹H-NMR-Spektrum Nr. 7 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.3-3.0 (9 arom. H), 5.3-5.8 (m, C-H-OH, 1H), 6.1 (d,
 J = 4 Hz, OH, 1H), 6.9-7.3 (m, CH₂, 4H), 7.6 (s, CH₃ am
Aromat, 3H).

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 4 (CDCl₃, TMS intern)

δ = 141.4, 140.1, 137.2, 130.0, 129.4, 128.5, 126.6, 124.0
(12 arom. C), 67.1 (C-OH), 62.2, 43.5 (CH₂), 21.3 (CH₃
am Aromat).

IR-Spektrum Nr. 6 (KBr-Preßling)

3300 (s), 2920 (m), 1595 (m), 1495 (m), 1085 (m), 1040 (s),
1015 (m), 810 (m), 755 (m), 705 (s), 510 (m) cm⁻¹.

Diastereomeres II

Spezifischer Drehwert (c = 1 in Aceton)

λ /nm	$[\alpha]^{25}/^\circ$	λ /nm	$[\alpha]^{25}/^\circ$
589	(+) 131.8	436	(+) 343.0
578	(+) 138.2	365	(+) 735.0
546	(+) 163.5		

^1H -NMR-Spektrum Nr. 8 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.3-2.9 (9 arom. H), 5.1-5.7 (m, CH-OH, 1H), 6.1 (d, J =
4 Hz, OH), 6.9-7.3 (m, CH₂, 4H), 7.5 (CH₃ am Aromat, 3H).

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 5 (CDCl₃, TMS intern)

δ = 141.9, 140.9, 137.2, 130.2, 129.7, 128.6, 126.8, 124.2
(12 arom. C), 69.5 (C-OH), 62.1, 43.6 (CH₂), 21.4 (CH₃
am Aromat).

IR-Spektrum Nr. 7 (KBr-Preßling)

Identisch mit IR-Spektrum Nr. 6.

IV.7. Die Silylierung von β -Hydroxysulfoxiden 30 mit
BSA zu Silyläthern 53

IV.7.1. Darstellung von 1-p-Toluolsulfinyl-2-trimethylsilyl-
oxy-octan (53d)

2.7 g (10 mmol) 1-p-Toluolsulfinyl-octanol-2 (30d) vom Schmp. 80°C wurden in 20 ml trockenem Methylenchlorid gelöst, mit 1.9 g (12 mmol) Bis-(trimethylsilyl)-acetamid (BSA) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des entstandenen Trimethylsilyl-=-acetamids bei 0.01 Torr und 60°C wurden 3.5 g (100%) Rohprodukt isoliert. Umkristallisieren aus 20 ml Petroläther (60-70°) ergab 3.1 g (90%) 1-p-Toluolsulfinyl-2-trimethylsilyloxy-octan (53d) vom Schmp. 54°C.

C-H-S-Bestimmung

$C_{18}H_{32}O_2SSi$ (340.60) Ber. C 63.47 H 9.47 S 9.41
Gef. C 63.24 H 9.39 S 9.6

Spezifischer Drehwert ($c = 1$ in Aceton)

λ / nm	$[\alpha]^{25/0}$	λ / nm	$[\alpha]^{25/0}$
589	(+) 166.8	435	(+) 423.8
578	(+) 181.5	365	(+) 825.3
546	(+) 209.1		

¹H-NMR-Spektrum Nr. 9 (CDCl₃, TMS extern)

τ = 2.5 (AB, J = 8 Hz, 4 arom. H), 5.6-6.0 (s breit, C-H, 1H), 6.9-7.2 (m, O=S-CH₂, 2H), 7.4 (s, CH₃ am Aromat, 3H), 8.0-9.1 (m, 11H), 9.9 (s, Si(CH₃)₃, 9H).

IR-Spektrum Nr. 8 (KBr-Preßling)

2950 (s), 1450 (m), 1260 (s), 1090 (s), 1050 (s), 900 (m), 845 (s), 695 (m) cm⁻¹.

IV.7.2. Darstellung von 3-Phenyl-1-p-toluolsulfinyl-2-trimethylsilyloxy-propan (53f)

2.8 g (10 mmol) 3-Phenyl-1-p-toluolsulfinyl-propanol-2 (30f) vom Schmp. 125-126°C wurden analog IV.7.1. umgesetzt und aufgearbeitet. Dabei wurden 3.5 g (100%) Rohprodukt und nach Umkristallisieren aus 15 ml Petroläther (60-70°) 3.0 g (87%) 3-Phenyl-1-p-toluolsulfinyl-2-trimethylsilyloxy-propan (53f) vom Schmp. 93-94°C erhalten.

C-H-S-Bestimmung

C₁₉H₂₆O₂SSi (346.57) Ber. C 65.85 H 7.56 S 9.25
Gef. C 65.85 H 7.43 S 9.3

Spezifischer Drehwert (c = 1 in Aceton)

λ /nm	$[\alpha]^{25}_{\circ}$	λ /nm	$[\alpha]^{25}_{\circ}$
589	(+) 211.5	436	(+) 497.0
578	(+) 221.5	365	(+) 955.0
546	(+) 256.0		

¹H-NMR-Spektrum Nr. 10 (CDCl₃, TMS extern)

τ = 2.55 (AB, J = 8 Hz, 4 arom. H), 2.7 (s, 5 arom. H),
5.2-5.7 (m, CH-O), 7.0-7.3 (m, CH₂, 4H), 7.5 (s, CH₃ an
Aromat), 9.9 (s, Si(CH₃)₃, 9H).

¹³C-NMR-Spektrum Nr. 6 (CDCl₃, TMS intern)

δ = 141.5, 141.0, 137.1, 129.8, 129.6, 128.2, 126.5, 123.6
(12 arom. C), 67.9 (CH-O), 66.4, 44.2 (CH₂), 21.2 (CH₃
am Aromat), 0.1 (Si(CH₃)₃).

IR-Spektrum Nr. 9 (KBr-Preßling)

2980 (w), 1495 (m), 1265 (m), 1260 (m), 1255 (m), 1090 (s),
1040 (s), 1005 (m), 945 (m), 845 (s), 810 (m), 755 (m),
705 (m) cm⁻¹.

IV.7.2.1. Darstellung von 3-Phenyl-1-p-toluolsulfinyl-2-trimethylsilyloxy-propan (53f) aus dem Diastereomerengemisch von 30f

1.4 g (5 mmol) des rohen Diastereomerengemisches von 3-Phenyl-1-p-toluolsulfinyl-propanol-2 (30f) wurden direkt analog IV.7.1. umgesetzt und aufgearbeitet. Dabei wurden 1.5 g Diastereomerengemisch von 3-Phenyl-1-p-toluolsulfinyl-2-trimethylsilyloxy-propan (53f) erhalten, das direkt NMR-spektroskopisch vermessen wurde.

¹H-NMR-Spektrum Nr. 11 (CDCl₃, TMS extern)

τ = 2.2-2.8 (m, 9 arom. H), 5.0-5.8 (m, CH-O), 6.6-7.4 (m, CH₂, 4H), 7.5 (CH₃ am Aromat), 9.9 und 10.2 (s, Si(CH₃)₃, 9H).

¹³C-NMR-Spektrum Nr. 7 (CDCl₃, TMS intern)

δ = 141.7, 141.5, 141.2, 137.9, 137.4, 130.0, 129.8, 128.5, 128.4, 126.7, 126.6, 124.2 (II), 123.8 (I) (12 arom. C), 69.2 (II), 68.1 (I) (C-O-Si), 66.6 (I), 64.9 (II), 44.4 (I), 43.4 (II) (CH₂), 21.4 (CH₃ am Aromat), 0.25 (I), 0.12 (Si(CH₃)₃).

IV.8. Die Eliminierung der Trimethylsilyloxy-Gruppe mit Basen zu Δ¹- und Δ²-Alkenyl-Sulfoxiden 6, 5

IV.8.1. Mit Lithium-diisopropylamid zu 3-Phenylpropen-2-yl-1-p-tolyl-sulfoxid (6f)

3.85 g (10 mmol) 3-Phenyl-1-p-toluolsulfinyl-2-trimethylsilyl-oxy-propan (53f) vom Schmp. 93-94°C wurden in 50 ml THF gelöst und auf -40°C abgekühlt. Dazu wurden langsam 40 mmol Lithium-diisopropylamid in 100 ml THF getropft. Nach 10 min wurde die Reaktionslösung in 100 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung eingerührt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Dabei wurden 1.9 g (74%) 3-Phenylpropen-2-yl-1-p-tolyl-sulfoxid (6f) vom Schmp. 85°C erhalten, die zur Analyse aus 20 ml Methylenchlorid/Petroläther (60-70°) 1:2 umkristallisiert wurden.

C-H-S-Bestimmung

C₁₆H₁₆OS (256.40) Ber. C 74.90 H 6.29 S 12.51

Gef. C 74.80 H 6.35 S 12.3

¹H-NMR-Spektrum Nr. 12 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.5 (AB, J = 8 Hz, 4 arom. H), 2.7 (s, 5 arom. H),
3.3 (d, J = 15 Hz, O=S-CH₂-CH=CH-, 1H), 4.0 (d, J = 15 Hz,
von t, J = 7 Hz, O=S-CH₂-CH=CH-, 1H), 6.3 (d, J = 7 Hz,
CH₂, 2H), 7.5 (s, CH₃ am Aromat).

IR-Spektrum Nr. 10 (KBr-Preßling)

2950 (s), 1470 (s), 1460 (s), 1385 (s), 1090 (m), 1045 (s),
1020 (m), 975 (m), 820 (s), 755 (s), 710 (m), 700 (s) cm⁻¹.

IV.8.1.1. In situ Entschwefelung zu 1-Phenyl-allylalkohol
(1e)

7.0 g (20 mmol) (±)-3-Phenyl-1-p-toluolsulfinyl-2-trimethyl=
silyloxy-propan (53f) wurden entsprechend IV.8.1. umgesetzt
und bei -30°C mit 5 g Trimethylphosphit in 10 ml Methanol ver-
setzt.

Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wurde entsprechend IV.3.1.
aufgearbeitet. Dabei wurden 1.55 g (58%) 1-Phenyl-allylalkohol
(1e) erhalten, der jedoch racemisch war.

IV.8.2. Mit Lithium-diisopropylamid zu Δ^1 -Octenyl-1-p-tolyl-sulfoxid (6d)

1.6 g (5 mmol) 1-p-Toluolsulfinyl-2-trimethylsilyloxy-octan (53d) wurden in 30 ml THF gelöst und wie unter IV.8.1. mit Lithium-diisopropylamid umgesetzt. Dabei wurden 1.2 g (100%) eines gelben Öls isoliert, das ca. 70% Δ^1 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (6d) enthielt.

Analyse und spektroskopische Daten siehe Seite 88.

IV.8.2.1. Isomerisierung zu Δ^2 -Octenyl-1-p-tolyl-sulfoxid (5d) und dessen in situ Entschwefelung

500 mg Kaliumhydrid-Suspension¹²⁹⁾ (50%ig in Paraffinöl, Fluka) wurden drei mal mit je 20 ml Petroläther (60-70°) gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. verblieben 238 mg (6 mmol) Kaliumhydrid, die mit 20 ml THF versetzt wurde.

Dazu wurden unter Eiskühlung 1.3 g (5 mmol) Δ^1 -Octenyl-1-p-tolyl-sulfoxid (6d) in 20 ml THF getropft. Nach einer Stunde wurde mit 3 ml Trimethylphosphit in 10 ml Methanol so versetzt, daß die Temperatur nicht über 0°C anstieg und vier Tage stehengelassen. Aufarbeitung und Chromatographie wie unter IV.3.1. ergab 120 mg einer Flüssigkeit, die nach ¹H-NMR-spektroskopischer Auswertung nur zu etwa 30% aus Octenol 1c bestand.

IV.8.2.2. Isomerisierung zu Δ^2 -Octenyl-1-p-tolyl-sulfoxid
(5d) und dessen in situ Entschwefelung nach Neu-
tralisation mit Dimethyl-ammoniumchlorid

Zu 244 mg (6 mmol) Kaliumhydrid in 20 ml THF wurden wie oben beschrieben 1.3 g (5 mmol) Δ^1 -Octenyl-1-p-tolyl-sulfoxid (6d) in 20 ml THF getropft. Die Entschwefelungsmischung, die nach einer Stunde zugesetzt wurde, enthielt zur Neutralisation der Reaktionslösung noch 0.6 g Dimethyl-ammoniumchlorid. Es wurden 145 mg einer Flüssigkeit isoliert, die nach ^1H -NMR-spektroskopischer Auswertung zu etwa 35% Octenol 1c enthielt.

IV.9. Die Darstellung optisch aktiver Phosphorylsulf-
oxide

IV.9.1. Dimethylphosphoryl-p-toluolsulfinyl-methan (60)

Zu 24.8 g (0.2 mol) Methylphosphonsäure-dimethylester (58) in 200 ml THF wurden bei -78°C 100 ml (210 mmol) n-Butylli-
thium getropft. Nach 30 min bei -78°C wurden zu der Suspension 29.4 g (0.1 mol) p-Toluol-sulfinsäure-menthylester (45) in 150 ml THF getropft. Nach Auftauen auf -20°C wurde mit 100 ml halbgesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und die organische Phase bis zur neutralen Reaktion mit Ammonium-
chloridlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 75 ml Chloroform ausgeschüttelt, wobei 12.8 g Dimethyl-
phosphoryl-p-toluolsulfinyl-methan (60) extrahiert wurden.

Die THF/Petroläther-Phase wurde vom Lösungsmittel und überschüssigem Methylphosphonsäure-dimethylester i.Vak. befreit und der Rückstand zwischen je 100 ml Wasser und Petrol-
äther verteilt. Die wässrige Phase wurde noch dreimal mit

je 40 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Dabei wurden weitere 5.4 g 60 gewonnen. Insgesamt wurden 18.2 g (70%) farbloses Öl erhalten, das noch 2 h bei 90°C und 0.01 Torr gegen flüssigen Stickstoff getrocknet wurde.

C-H-S-Bestimmung

$C_{10}H_{15}O_4PS$ (263.26) Ber. C 45.80 H 5.77 S 12.22
Gef. C 45.86 H 5.71 S 12.5

Spezifischer Drehwert (c = 1 in Aceton)

λ /nm	$[\alpha]_D^{25}/^\circ$	λ /nm	$[\alpha]_D^{25}/^\circ$
589	(+) 176.3	436	(+) 454.3
578	(+) 185.4	365	(+) 975.8
546	(+) 218.0		

1H -NMR-Spektrum Nr. 13 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.5 (AB, $\underline{J}$ = 9 Hz, 4 arom. H), 6.2 (d, $\underline{J}$ = 11 Hz, O-CH₃, 3H), 6.25 (d, $\underline{J}$ = 11 Hz, O-CH₃, 3H), 6.55 (d, $\underline{J}$ = 15 Hz, CH₂, 2H), 7.6 (s, CH₃ am Aromat, 3H).

IR-Spektrum Nr. 11 (Film)

3000 (m), 1610 (w), 1510 (w), 1465 (m), 1270 (s), 1195 (s), 1045 (s), 855 (s), 820 (s) cm⁻¹.

IV.9.2. 1-Diäthylphosphoryl-1-p-toluolsulfinyl-äthan (90)

Entsprechend IV.9.1. wurden 33.2 g (0.2 mol) "Äthylphosphon= säure-diäthylester mit 100 ml (210 mmol) n-Butyllithium anionisiert und mit 29.4 g (0.1 mol) p-Toluolsulfinsäure== menthylester (45) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden 20.5 g (66%) eines 2:1 Diastereomerengemisches (laut ^{13}C -NMR== Spektrum) von 1-Diäthylphosphoryl-1-p-toluolsulfinyl-äthan (90) als farbloses Öl erhalten.

C-H-S-Bestimmung

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{PS}$ (304.35) Ber. C 51.30 H 6.96 S 10.54

Gef. C 51.34 H 6.89 S 10.4

Spezifischer Drehwert (neat)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ (+) 104.7°

^1H -NMR-Spektrum Nr. 14 (CDCl_3 , TMS intern)

τ = 2.4 (AB, $\underline{J}$ = 9 Hz, 4 arom. H), 5.4-6.0 (m, O-CH₂, 4H),
6.4-7.4 (m, CH, 1H), 7.5 (s, CH₃ am Aromat, 3H), 8.7
(d, $\underline{J}$ = 3 Hz von t, $\underline{J}$ = 8 Hz, O-CH₂-CH₃, 6H), 8.9 (d,
 $\underline{J}$ = 10 Hz, CH₃-CH, 3H).

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 8 (CDCl_3 , TMS intern)

δ = 142.2, 141.5, 140.0, 139.5, 129.8, 129.3, 126.1, 124.4
(6 arom. C), 63.1, 62.6 (d, $\underline{J}_{\text{PC}}$ = 10 Hz, P-O-CH₂),
62.9, 62.3 (d, $\underline{J}_{\text{PC}}$ = 11 Hz, P-O-CH₂), 61.0, 53.8 (d,
 $\underline{J}_{\text{PC}}$ = 42 Hz, CH₃-CH), 60.5, 53.4 (d, $\underline{J}_{\text{PC}}$ = 41 Hz, CH₃-CH)

21.3 (CH_3 am Aromat), 16.5, 16.2 ($\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$), 6.8, 6.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5 \text{ Hz}$), 5.1, 5.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3 \text{ Hz}$).

IR-Spektrum Nr. 12 (Film)

3050 (s), 2950 (s), 1510 (m), 1460 (m), 1380 (m), 1270 (s), 1100 (s), 1050 (s), 970 (s), 820 (s), 800 (s), 730 (m) cm^{-1} .

IV.10. Die Kondensation von Phosphorylsulfoxiden mit Aldehyden und Ketonen zu Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden 6

IV.10.1. Mit Heptanal zu Δ^1 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (6d)

8.0 g (30 mmol) Dimethylphosphoryl-p-tolylsulfinyl-methan (60) in 75 ml THF wurden bei -78°C mit 16 ml (34 mmol) n-Bu=tyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 min wurden zu der Reaktionslösung 3.4 g (30 mmol) Heptanal in 60 ml THF getropft. Das Kältebad wurde nach weiteren 30 min entfernt und nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde dreimal mit je 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Anschließend wurde mit 100 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Chloroforms i.Vak. wurde zur restlosen Entfernung von Lösungsmitteln und Wasser aus dem erhaltenen Öl noch 2 h bei 10^{-3} Torr und 80°C gegen flüssigen Stickstoff getrocknet. Es wurden 5.4 g (72%) Δ^1 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (6d) als farbloses Öl im Verhältnis 1:2 als cis/trans-Isomerengemisch erhalten (laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$).

C-H-S-Bestimmung

C₁₅H₂₂OS (250.40) Ber. C 71.95 H 8.86 S 12.80

Gef. C 71.71 H 9.03 S 12.6

Spezifischer Drehwert (neat)

$[\alpha]_D^{25}$ (-) 42.8°

¹H-NMR-Spektrum Nr. 15 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.5 (AB, J = 9 Hz, 4 arom. H), 3.1-4.1 (m, CH=CH, 2H
{darin bei τ = 3.8, s von cis CH=CH} Integralverhältnis
2:1), 7.1-7.9 (m, =C-CH₂, 2H), 7.5 (s, CH₃ am Aromat,
3H), 8.1-9.3 (m, 11H).

IR-Spektrum Nr. 13 (Film)

2950 (s), 1625 (w), 1595 (w), 1470 (m), 1450 (m), 1090 (m),
1050 (s), 960 (m), 750 (m), 695 (m) cm⁻¹.

IV.10.2. Mit Propanal zu Δ^1 -Butenyl-p-tolyl-sulfoxid (6b)

8.0 g (30 mmol) Dimethylphosphoryl-p-toluolsulfinyl-methan
(60) wurden analog IV.10.1. anionisiert und mit 1.8 g (30
mmol) Propanal umgesetzt. Dabei wurden 3.6 g (67%) Δ^1 -Butenyl-p-tolyl-sulfoxid (6b) als farbloses Öl im Verhältnis
1:2 als cis/trans-Isomergemisch erhalten (laut ¹H-NMR-
und ¹³C-NMR-Spektrum). Durch Chromatographie von 1 g 6b an
260 g Kieselgel (Merck, Akt. 1) mit Chloroform/Äthylacetat
10:1 konnte eine partielle Trennung des cis/trans-Isomeren-
gemisches erreicht werden.

C-H-S-Bestimmung

C₁₁H₁₄OS (194.30) Ber. C 68.00 H 7.26 S 16.50
Gef. C 67.84 H 7.12 S 16.4

Spezifischer Drehwert (neat)

$[\alpha]_D^{25}$ (-) 80.7°

¹H-NMR-Spektrum Nr. 16 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.5 (AB, $\underline{J}$ = 9 Hz, 4 arom. H), 3.1-4.0 (m, CH=CH, 2H),
7.1-7.9 (m, =C-CH₂, 2H), 7.5 (s, CH₃ am Aromat, 3H),
8.85 (d von t, $\underline{J}$ = 7 Hz, CH₃, 3H);
cis/trans-Verhältnis wie in ¹H-NMR-Spektrum Nr. 15.

¹³C-NMR-Spektrum Nr. 9 (CDCl₃, TMS intern)

δ = 143.1, 142.2, 141.9, 141.6, 141.2, 141.0, 136.6, 134.5,
130.0, 124.5 (II), 124.0 (I) (6 arom. und 2 olefinische
C), 25.1 (II), 21.3 (I) (CH₂), 22.8 (CH₃ am Aromat),
13.7 (I), 12.3 (II) (CH₃).

IR-Spektrum Nr. 14 (Film)

2950 (s), 1725 (s), 1480 (m), 1445 (m), 1310 (m), 1290 (m),
1150 (m), 1090 (m), 1045 (s), 1000 (m), 960 (s), 850 (m),
750 (s), 695 (s) cm⁻¹.

IV.10.3. Mit Cyclohexanon zu Cyclohexyliden-p-toluolsulfinyl-methan (63)

8.0 g (30 mmol) Dimethylphosphoryl-p-toluolsulfinyl-methan (60) wurden entsprechend IV.10.1. anionisiert und mit 3.0 g (30 mmol) Cyclohexanon umgesetzt. Dabei wurden, nach Umkristallisieren aus Petroläther (60-70°)/Äther 1:1 4.2 g (62%) Cyclohexyliden-p-toluolsulfinyl-methan (63) vom Schmp. 77°C isoliert.

C-H-S-Bestimmung

C₁₄H₁₈OS (234.35) Ber. C 71.75 H 7.74 S 13.68
Gef. C 71.84 H 7.97 S 13.55

Spezifischer Drehwert (c = 1 in Aceton)

λ/nm	[α] _D ²⁵ /°	λ/nm	[α] _D ²⁵ /°
589	(-) 274.2	546	(-) 334.2
578	(-) 287.0	436	(-) 649.1

¹H-NMR-Spektrum Nr. 17 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.5 (AB, J = 9 Hz, 4 arom. H), 4.0 (s, =C-H), 7.1-7.4 (s breit, =C-CH₂, 2H), 7.4 (s, CH₃ am Aromat), 7.7-8.0 (s breit, =C-CH₂, 2H), 8.1-8.4 (s breit, CH₂, 6H).

IR-Spektrum Nr. 15 (KBr-Preßling)

2930 (s), 2855 (m), 1650 (m), 1485 (m), 1445 (s), 1080 (m), 1040 (s), 1015 (m), 805 (s) cm⁻¹.

IV.10.4. Mit Cyclohexanon zu racemischem Cyclohexyliden-phenylsulfinyl-methan

8.4 g (30 mmol) Diäthylphosphoryl-phenylsulfinyl-methan¹³¹⁾ wurden entsprechend IV.10.1. anionisiert und mit 3.0 g (30 mmol) Cyclohexanon umgesetzt. Umkristallisieren des Rohprodukts aus "Äther/Petroläther (60-70°) 1:1 ergab 4.3 g (66%) Phenylsulfinyl-cyclohexyliden-methan vom Schmp. 41-42°C.

C-H-S-Bestimmung

C₁₃H₁₆OS (220.33) Ber. C 70.86 H 7.32 S 14.55
Gef. C 71.03 H 7.59 S 14.6

¹H-NMR-Spektrum Nr. 18 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.3 (s, 5 arom. H), 4.0 (s, =CH), 7.1-7.4 (s breit, CH₂-C=, 2H), 7.6-8.0 (s breit, CH₂-C=, 2H), 8.1-8.5 (s breit, CH₂, 6H).

IR-Spektrum Nr. 16 (KBr-Preßling)

3060 (w), 2930 (s), 2860 (s), 1625 (s), 1475 (m), 1445 (s), 1080 (s), 1045 (s), 800 (m) cm⁻¹.

IV.10.5. Mit Pentanal zu Δ¹-(1-Methyl)hexenyl-p-tolyl-sulfoxid (94)

9.0 g (30 mmol) 1-Diäthylphosphoryl-1-p-toluolsulfinyl-äthan (90) wurden entsprechend IV.10.1. anionisiert und mit 2.5 g (30 mmol) Pentanal umgesetzt. Dabei wurden 4.5 g (64%) Δ¹-(1-Methyl)hexenyl-p-tolyl-sulfoxid (94) als farbloses Öl

im Verhältnis 1:2 als cis/trans-Isomerengemisch erhalten
(laut ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum).

C-H-S-Bestimmung

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}$ (236.38) Ber. C 71.14 H 8.53 S 13.56
Gef. C 70.89 H 8.79 S 13.4

Spezifischer Drehwert (neat)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} (-) 103.7^\circ$

^1H -NMR-Spektrum Nr. 19 (CDCl_3 , TMS intern)

$\tau = 2.7$ (AB, $\underline{J} = 9$ Hz, 4 arom. H), 3.7 und 4.1 (2 t im Ver-
hältnis 2:1, $\underline{J} = 7$ Hz, $=\text{CH}$, 1H), 7.3-8.0 (m, $=\text{C}-\text{CH}_2$, 2H),
7.6 (s, CH_3 am Aromat, 3 H), 8.1-9.3 (m, 8H).

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 10 (CDCl_3 , TMS intern)

$\delta = 141.2, 141.1, 140.9, 139.9, 139.8, 138.3, 129.7, 124.8$ (I),
124.1 (II) (6 aromatische und 2 olefinische C), 31.7 (II),
30.8 (I) (CH_2), 28.5 (II), 27.9 (I) (CH_2), 22.3 (CH_3 am
Aromat), 21.3 (CH_2), 13.8 (I), 12.4 (II) (CH_3), 13.8 (II),
8.1 (I) ($=\text{C}-\text{CH}_3$).

IR-Spektrum Nr. 17 (Film)

2970 (s), 1610 (w), 1505 (m), 1470 (m), 1090 (m), 1055 (s),
1025 (m), 820 (m) cm^{-1} .

IV.10.6. Mit 4-Methylen-hexen-5-al-1 zu (1-Methyl-5-methylen)=
heptadien-1,6-yl-p-tolyl-sulfoxid (99)

9.0 g (30 mmol) 1-Diäthylphosphoryl-1-p-toluolsulfinyl-äthan
(90) wurden entsprechend IV.10.1. anionisiert und mit 3.0 g
(30 mmol) 4-Methylen-hexen-5-al-1 (98) zu (1-Methyl-5-methy=
len)heptadien-1,6-yl-p-tolyl-sulfoxid (99) umgesetzt. Dabei
wurden 4.8 g (61%) 3:2 cis/trans-Isomerengemisch als farb=
loses Öl erhalten (laut ^{13}C -NMR-Spektrum).

C-H-S-Bestimmung

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{OS}$	(260.40)	Ber.	C 73.80	H 7.74	S 12.31
		Gef.	C 73.5	H 7.69	S 12.1

Spezifischer Drehwert (neat)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ (-) 119.7°

^1H -NMR-Spektrum Nr. 20 (CDCl_3 , TMS intern)

τ = 2.6 (AB, $\underline{J}$ = 9 Hz, 4 arom. H), 3.3-4.3 (m, =CH, 2H),
4.5-5.1 (m, =C, CH_2 , 4H), 7.6 (s, CH_3 am Aromat, 3H),
8.4 (d, $\underline{J}$ = 7 Hz, CH_3 , 3H).

^{13}C -NMR-Spektrum Nr. 11 (CDCl_3 , TMS intern)

δ = 144.7, 144.6, 141.6, 140.9, 140.5, 139.8, 139.6, 138.4,
137.3, 134.9, 129.7, 124.9, 124.1 (6 aromatische und
4 olefinische C), 116.6 (I), 116.5 (II) (=CH₂), 113.6
(I), 113.5 (II) (=CH₂), 31.1 (II), 30.2 (I) (CH₂), 27.3
(II), 26.7 (I) (CH₂), 21.3 (CH₃ am Aromat), 12.4 (I),

8.3 (II) (CH_3).

IR-Spektrum

Nr. 18 (Film)

2950 (s), 1640 (w), 1600 (s), 1495 (m), 1450 (m), 1400 (m),
1310 (w), 1240 (m), 1180 (w), 1085 (s), 1050 (s), 990 (m),
970 (m), 900 (s), 810 (s), 710 (m) cm^{-1} .

IV.11. Die Isomerisierung von Δ^1 -Alkenyl-Sulfoxiden mit Kaliumhydrid zu Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden

IV.11.1. Zu Δ^2 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (5d)

Eine Suspension von 448 mg (11 mmol) Kaliumhydrid in 20 ml THF wurde analog IV.8.2.1. hergestellt. Dazu wurden bei 0°C unter Rühren 2.5 g (10 mmol) Δ^1 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (5d) in 30 ml THF getropft. Nach einer Stunde wurde mit 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 50 ml "Äther" versetzt. Die organische Phase wurde noch bis zur neutralen Reaktion mit Ammoniumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Dabei wurden 2.0 g (80%) gelbes "Öl" erhalten. Zur Analyse wurde ein Gramm davon mit Chloroform/= "Athylacetat 20:1 an 150 g Kieselgel (Merck, Akt. 1) chromatographiert und i.Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Es wurden 0.8 g analysenreines Δ^2 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (5d) als 1:2 cis/trans-Isomerengemisch erhalten (laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$).

C-H-S-Bestimmung

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{OS}$ (250.40)	Ber.	C 71.95	H 8.86	S 12.80
	Gef.	C 71.76	H 9.08	S 12.6

¹H-NMR-Spektrum Nr. 20 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.55 (AB, J = 9 Hz, 4 arom. H), 4.0-4.9 (m, CH=CH, 2H),
6.4 und 6.55 (d, O=S-CH₂, 2H, Integralverhältnis 3:7),
7.6 (s, CH₃ am Aromat, 3H), 8.3-9.1 (m, 11H).

IR-Spektrum Nr. 19 (Film)

2950 (s), 1730 (w), 1670 (w), 1590 (w), 1455 (m), 1090 (s),
1050 (s), 980 (m), 745 (m), 690 (m) cm⁻¹.

IV.11.2. Δ^2 -Butenyl-p-tolyl-sulfoxid (5b)

2.0 g (10 mmol) Δ^1 -Butenyl-p-tolyl-sulfoxid (6b) wurden entsprechend IV.11.1. anionisiert und protoniert. Bei der Aufarbeitung wurde jedoch darauf geachtet, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 0°C anstieg. Die Lösungsmittel wurden bei 10⁻³ Torr abgezogen. Dabei wurden 1.9 g rohes Δ^2 -Butenyl-p-tolyl-sulfoxid (5b) als 3:7 cis/trans-Isomerengemisch erhalten (laut ¹H-NMR-Spektrum)⁷³).

IV.11.3. Zu Cyclohexen-1-yl-p-toluolsulfinyl-methan (65)

448 mg (11 mmol) Kaliumhydrid wurden wie unter IV.11.1. beschrieben mit 2.3 g (10 mmol) Cyclohexyliden-p-toluolsulfinyl-methan (63) umgesetzt. Nach Protonierung mit Methanol und Aufarbeitung wurden 2.6 g kristallines Rohprodukt erhalten. Umkristallisieren aus Petroläther (60-70°) ergab 2.2 g (94%) Cyclohexen-1-yl-p-toluolsulfinyl-methan (65) vom Schmp. 54-55°C.

¹H-NMR-Spektrum Nr. 22 (CDCl₃, TMS intern)

τ = 2.1-2.7 (m, 5 arom. H), 4.4 (s breit, C=CH, 1H), 6.6 (AB, J = 14 Hz, O=S-CH₂, 2H), 8.0 (s breit, =C-CH₂, 2H), 8.5 (s breit, =C-CH₂, 2H).

IR-Spektrum Nr. 21 (KBr-Preßling)

2940 (s), 1475 (m), 1445 (s), 1085 (s), 1050 (s), 1045 (s), 1000 (m), 750 (s), 695 (s) cm⁻¹.

IV.12. Die in situ Entschwefelung von Δ^2 -Alkenyl-Sulfoxiden

IV.12.1. Von Δ^2 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (5d) zu Octenol 1c

Entsprechend IV.11.1. wurden 7.5 g (30 mmol) Δ^1 -Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (6d) von $[\alpha]_D^{25}$ (-) 42.8° anionisiert. Nach 60 min wurden zu der Reaktionslösung bei 0°C 5 g Trimethylphosphit und 3 g Dimethylammoniumchlorid in 20 ml Methanol gegeben. Nach 4 Tagen bei Raumtemperatur wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylphosphit i.Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde zur Abtrennung von Nebenprodukten 30 min einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei wurden 500 ml Destillat erhalten. Dreimalige Extraktion mit je 100 ml Chloroform ergab 5.3 g einer gelben Flüssigkeit, die entsprechend IV.3.1. chromatographiert wurde. Dabei wurden 2.75 g (-)-Octen-1-ol-3 (1c) von $[\alpha]_D^{25}$ (-) 3.0° erhalten.

IV.12.2. Von Cyclohexen-1-yl-p-toluolsulfinyl-methan (65)
zu 2-Methylen-cyclohexanol (66)

4.7 g (20 mmol) Cyclohexyliden-p-toluolsulfinyl-methan (63)
wurden entsprechend IV.12.1. anionisiert und entschwefelt.
Chromatographie ergab 1.7 g (75%) 2-Methylen-cyclohexanol
(66) von $[\alpha]_D^{25}$ (+) 12.7°.

IV.12.3. Von racemischem Cyclohexen-1-yl-phenylsulfinyl-=-
methan (69) zu 2-Methylen-cyclohexanol (66)

4.5 g (20 mmol) racemisches Cyclohexyliden-phenylsulfinyl-=-
methan wurden entsprechend IV.12.1. anionisiert und entschwe=
felt. Chromatographie ergab 1.8 g (80%) racemisches 2-Methy=
len-cyclohexanol (66).

IV.12.4. Von Δ^2 -(1-Methyl)hexenyl-p-tolyl-sulfoxid (94) zu
Hepten-2-ol-4 (95)

4.8 g (20 mmol) Δ^1 -(1-Methyl)hexenyl-p-tolyl-sulfoxid (92)
wurden entsprechend IV.12.1. anionisiert und entschwefelt.
Chromatographie an Kieselgel ergab 400 mg einer farblosen
Flüssigkeit mit $[\alpha]_D^{25}$ (-) 3.8°.

Gaschromatographische Untersuchung dieser Flüssigkeit (300
Fuß Squalan-Kapillarsäule, 120°C) ergab, daß sie zu 75% aus
Hepten-2-ol-4 (95) bestand. Ein weiterer Hauptanteil mit
21% konnte nicht identifiziert werden. Zu 1% bestand das
Flüssigkeitsgemisch aus (-) Menthol.

IV.13. Versuche zur Anionisierung, Alkylierung und nachfolgenden Entschwefelung von (1-Methyl-5-methylen)heptadien-1,6-yl-p-tolyl-sulfoxid (99)

IV.13.1. Anionisierung mit Kaliumhydrid und Alkylierung mit Methyljodid

2.6 g (10 mmol) (1-Methyl-5-methylen)heptadien-1,6-yl-p-tolyl-sulfoxid (99) in 50 ml THF wurden bei 0°C zu 470 mg (12 mmol) Kaliumhydrid in 30 ml THF getropft. Nach 60 min wurden zu der Reaktionslösung 1.4 g (10 mmol) Methyljodid in 10 ml THF getropft. Es wurde noch 30 min bei 0°C weiter gerührt. Aufarbeitung analog IV.11.1. ergab 2.5 g braunes Öl, das kein interpretierbares ¹H-NMR-Spektrum lieferte.

Durch Chromatographie des erhaltenen Öls an 200 g Kieselgel (Merck, Akt. 1) ließ sich kein (1,1-Dimethyl-5-methylen)heptadien-2,6-yl-p-tolyl-sulfoxid (101) isolieren.

IV.13.1.1. ...und in situ Entschwefelung

2.6 g (10 mmol) (1-Methyl-5-methylen)heptadien-1,6-yl-p-tolyl-sulfoxid (99) von $[\alpha]_D^{25} (-) 119.7^\circ$ wurden wie oben beschrieben anionisiert und alkyliert. Dann wurde bei 0°C das Entschwefelungsgemisch 3 ml Trimethylphosphit in 10 ml Methanol zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Aufarbeitung entsprechend IV.12.1. ergab 180 mg eines nicht identifizierbaren Flüssigkeitsgemisches.

IV.13.2. Anionisierung mit Lithium-diisopropylamid, Alky-
lierung mit Methyljodid und anschließende in situ
Entschwefelung

2.6 g (10 mmol) (1-Methyl-5-methylen)heptadien-1,6-yl-p-
tolyl-sulfoxid (99) in 50 ml THF wurden bei -50°C zu 12 mmol
Lithium-diisopropylamid in 20 ml THF getropft. Nach 30 min
wurde die Reaktionslösung mit 1.4 g Methyljodid versetzt und
weitere 60 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen
des Kältebades und Erwärmen auf -20°C wurde mit dem Entschwe-
felungsgemisch 3 ml Trimethylphosphit in 10 ml Methanol ver-
setzt und wie unter IV.13.1.1. weiterbehandelt. Dabei wur-
den 220 mg eines flüssigen Substanzgemisches erhalten, das
nicht identifiziert werden konnte.

IV.14. Die Reduktion von Δ^1 -Butenyl-p-tolyl-sulfoxid (6b)
mit Tosylhydrazin

2.0 g (10 mmol) Δ^1 -Butenyl-p-tolyl-sulfoxid (6b) von $[\alpha]_D^{25}$
(-) 80.7° und 5.5 g (30 mmol) Tosylhydrazin wurden in 50 ml
"Athylenglykol-dimethyläther gelöst und 4 h auf 120°C erhitzt.
Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand
an 250 g Kieselgel (Merck, Akt. 1) mit Chloroform/"Athylace-
tat 20:1 chromatographiert. Dabei wurden 1.1 g (55%) Butyl-
p-tolyl-sulfoxid (36) von $[\alpha]_D^{25}$ (+) 177.8° erhalten⁷²).

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) J.E.Pike, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. 28, S. 313; Springer Verlag, Wien 1970.
- 2) B.Samuelson, Angew.Chem. 77, 445 (1965).
- 3) P.Welzel, Chemie in unserer Zeit 7, 42 (1973).
- 4) W.Bartmann, Angew.Chem. 87, 143-151 (1975).
- 5) Koji Nakanishi, Toshio Goto, Sho Ito, Shinsaku Natori und Shigeo Nozoe, Natural Products Chemistry Vol. 1, Kap. 3, Kodansha LTD., Tokio; Acad.Press.Inc. New York, London 1974.
- 6) Robert M. Silverstein, J. Otto Robin und David L. Wood, Science 154, 509 (1966).
- 7) P.Weyerstahl und W.Zummach, Chem.Ber. 108, 377 (1975).
- 8) O.P.Vig, A.K.Vig und S.D.Kumar, Indian Journal of Chem. 13, 1003 (1975).
- 9) O.P.Vig, A.K.Vig, O.P.Chugh und K.C.Gupta, Indian Journal of Chem. 13, 1126 (1975).
- 10) O.P.Vig, B.Ram, U.Rani und J.Kaur, J.Ind.Chem.Soc. 51, 616 (1974).
- 11) Z.Kis, A.Closse, H.P.Sigg, L.Hiruban und G.Snatzke, Helv.Chim.Acta. 53, 1577 (1970).
- 12) N.P.Damodaran und Sukh Dev, Tetrahedron 24, 4133 (1968).
- 13) T.Oritani und K.Yamashita, Tetrahedron Lett. 1972, 2521.
- 14) J.A.Findlay und W.D.MacKay, Can.J.Chem. 49, 2369 (1971).
- 15) M.Suchy, Z.Samek, V.Herout und F.Sorm, Collect.czechoslov. Chem.Comm. 83, 2238 (1968).
- 16) B.Drozd, M.Holub, Z.Samek, V.Herout und F.Sorm, ebenda 83, 1730 (1968).

- 17) G.Gaudiano, P.Bravo und G.Mauri,
Chimica e Ind. 48, 1327 (1966).
- 18) K.Kamija, S.Harada, Y.Wada, M.Nishikawa und T.Kishi,
Tetrahedron Lett. 1969, 2245.
- 19) R.W.Rickards, R.M.Smith und D.G.Manwaring,
Tetrahedron Lett. 1970, 1025.
- 20) R.W.Rickards, R.M.Smith und D.G.Manwaring,
ebenda 1970, 1029.
- 21) O.Cervinka und L.Hub, Collect.czechoslov.Chem.Comm.
83, 2933 (1968).
- 22) M.Sakakibara und M.Matsui, Agric.Biol.Chem. 37,
911 (1973).
- 23) D.A.Evans, C.A.Bryan und G.M.Wahl,
J.Org.Chem. 35, 4122 (1970).
- 24) R.Reiner, Antibiotika, Georg Thieme Verlag Stuttgart
- 25) H.Achenbach und N.Theobald, Chem.Ber. 107, 735 (1974).
- 26) S.R.Jensen und A.Kjaer, Acta.Chem.Scand. 25, 3891 (1971).
- 27) R.H.Evans jr., G.A.Ellestad und M.P.Kunstmann,
Tetrahedron Lett. 1969, 1791.
- 28) M.Jacobsen, Chem.Ing.News 52, 30 (1974).
- 29) H.P.Weber, D.Hauser und H.P.Sigg,
Helv.Chim.Acta 54, 2763 (1971).
- 30) J.D.Morrison und H.D.Mosher, Asymmetric Organic
Reactions, Kap. 5, Prentice Hall, New York 1971.
- 31) O.Cervinka, O.Krcz und Jiri Cervinka,
Z.Chem. 11, 3 (1971).
- 32) E.J.Corey, K.B.Becker und R.K.Varma,
J.Amer.Chem.Soc. 94, 8616 (1972).

- 33) J.Ojima, T.Kogure und Y.Nagai, Chem.Lett. 1975, 985.
- 34) P.Bickart, F.W.Carson, J.Jacobus, E.G.Miller und K.Mislow, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4869 (1968).
- 35) D.A.Evans und G.C.Andrews, Acc. of Chem. Res. 7, 147 (1974).
- 36) D.E.O'Connor und C.D.Broadus, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2267 (1964).
- 37) D.E.O'Connor und W.I.Lyness, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3044 (1963).
- 38) C.D.Broadus, Accounts Chem.Res. 1, 231 (1968).
- 39) D.J.Abbot und C.J.M.Stirling, J.Chem.Soc. C, 1969, 818.
- 40) Vergleiche:
- a) G.Tsuchihashi, S.Mitamura, S.Inoue und K.Ogura, Tetrahedron Lett. 1972, 323;
- b) G.A.Koppel und M.D.Kirmick, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1975, 473.
- 41) D.A.Evans und G.C.Andrews, J.Amer.Chem.Soc. 94, 3672 (1972).
- 42) a) V.Rautenstrauch, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1970, 4, dort weitere Literatur;
- b) B.M.Trost und W.G.Biddlecom, J.Org.Chem. 38, 3438 (1973).
- 43) J.G.Miller, W.Kurz, K.G.Untch und G.Stork, J.Amer.Chem.Soc. 96, 6774 (1974).
- 44) L.Crabalona, Bull.Soc.Chem. France [5] 11, 67 (1944).
- 45) S.Murahashi, Scient.Pap.Inst.phys.chem.Res. 34, 159 (1937).
- 46) Organic Synthesis 49, 93 (1969).

- 47) D.I.Duveen und J.Kenyon, J.Chem.Soc. 1939, 1697.
- 48) P.A.Levane und A.Walti, J.biol.Chem. 94, 594 (1932).
- 49) W.H.Mueller und P.E.Butler,
J.Amer.Chem.Soc. 90, 2075 (1968).
- 50) H.Lecher und F.Holschneider, Chem.Ber. 57, 755 (1924).
- 51) D.A.Evans, G.C.Andrews und C.L.Sims,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 4956 (1971).
- 52) Siehe Lit. ³⁴⁾, Fußnote 40.
- 53) D.A.Evans, G.C.Andrews, T.T.Fujimoto und D.Wells,
Tetrahedron Lett. 1973, 1385.
- 54) D.A.Evans, G.C.Andrews, T.T.Fujimoto und D.Wells,
ebenda 1973, 1389.
- 55) R.W.Hoffmann, F.Frickel und G.Steinbach,
unveröffentlichte Versuche, Marburg 1973.
- 56) Philip.K.G.Hodgson, R.Shepard und S.Warren,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1974, 633.
- 57) E.J.Corey und M.Chaykovsky,
J.Amer.Chem.Soc. 87, 1345 (1965).
- 58) G.A.Russel und G.J.Mikol,
J.Amer.Chem.Soc. 88, 5498 (1966).
- 59) R.M.Coates und H.D.Piggot, Synthesis 1975, 319.
- 60) C.R.Johnson, C.W.Schroeck und J.R.Shanklin,
J.Amer.Chem.Soc. 95, 7424 (1973).
- 61) G.Tsuchihashi, S.Jriuchijima und M.Ishibashi,
Tetrahedron Lett. 1972, 4605.
- 62) N.J.Leonard und C.R.Johnson,
J.Org.Chem. 27, 282 (1962).
- 63) Organic Synthesis 46, 79 (1966).

- 64) Siehe Lit. ¹⁰⁾, Kap. 8.
- 65) C.R.Johnson und C.W.Schroeck,
J.Amer.Chem.Soc. 95, 7418 (1973).
- 66) A.C.Cope und E.A.Caress,
J.Amer.Chem.Soc. 88, 1711 (1966).
- 67) B.J.Auret, D.R.Boyd, H.B.Henbest und S.Ross,
J.Chem.Soc. C, 1968, 2371.
- 68) F.Wudl und T.B.K.Lee, J.Amer.Chem.Soc.
95, 6349 (1973).
- 70) K.K.Andersen, Tetrahedron Lett. 1962, 93.
- 71) H.F.Herbrandson und R.T.Dickerson,
J.Amer.Chem.Soc. 81, 4102 (1959).
- 72) M.Axelrod, P.Bickart, J.Jacobus, M.Green und K.Mislow,
J.Amer.Chem.Soc. 90, 4835 (1968).
- 73) K.Mislow, M.Green, P.Laur, J.Mellilo, T.Simmons und
A.Ternay, J.Amer.Chem.Soc. 87, 1958 (1965).
- 74) S.Cahn, C.K.Ingold und V.Prelog,
Experientia 12, 81 (1956).
- 75) R.E.Estep und D.F.Tavares,
Int.J.Sulfur Chem. 8, 279 (1973).
- 76) Organic Reactions Vol. II, S. 399.
- 77) Organic Reactions Vol. II, S. 398.
- 78) Org.Synth.Coll.Vol. III, S. 544.
- 79) E.L.Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds,
New York, McGraw-Hill, Book Germany 1962, S. 81-87.
- 80) C.R.Johnson und D.McCants Jr.,
J.Amer.Chem.Soc. 87, 5404 (1965).
- 81) H.D.Becker, G.J.Mikol und G.A.Russel,
J.Amer.Chem.Soc. 85, 3410 (1963).

- 82) P.D.Gassman und G.D.Richmond,
J.Org.Chem. 31, 2355 (1966).
- 83) B.M.Trost, persönliche Mitteilung, Madison 1975.
- 84) J.L.Herrmann und R.H.Schlessinger,
Tetrahedron Lett. 1973, 2429.
- 85) Vgl.: I.Kuwajima und Y.Fukuda,
Tetrahedron Lett. 1973, 327.
- 86) G.A.Russel, E.Sabourin und G.J.Mikol,
J.Org.Chem. 31, 2854 (1966).
- 87) G.Tsuchihashi, S.Jriuchijima und M.Ishibashi,
Tetrahedron Lett. 1972, 4605.
- 88) J.P.Lockard, C.W.Schroeck und C.R.Johnson,
Synthesis 1973, 485.
- 89) T.Durst, M.J.LeBelle, R.van der Elzen und K.C.Tin,
Can.J.Chem. 52, 761 (1974).
- 90) J.Jacobus und K.Mislow,
J.Amer.Chem.Soc. 82, 5228 (1967).
- 91) G.Tsuchihashi, S.Jriuchijima und K.Maniwa,
Tetrahedron Lett. 1973, 3389.
- 92) J.B.Stothers, Carbon ^{13}NMR -Spectroscopy, S. 33,
Academic Press New York, London 1972.
- 93) M.Mikolajczyk, S.Grzejszczak und A.Zatorski,
J.Org.Chem. 40, 1979 (1975).
- 94) Vgl.: M.Mikolajczyk, S.Grzejszczak und A.Zatorski,
S. 413 in C.J.M.Stirling: Organic Sulphur Chemistry,
Butterworths London, Boston 1975.
- 95) K.Sasse in Methoden der organischen Chemie,
(Houben-Weyl-Müller) Bd. XII.1, S. 434,
Thieme, Stuttgart 1963.

- 96) W.G.Dauben, G.H.Reasley, M.D.Broadhurst, B.Muller,
D.J.Peppard, P.Pesnelle und C.Suter,
J.Amer.Chem.Soc. 96, 4725 (1974).
- 97) E.J.Corey und T.Durst, J.Amer.Chem.Soc.
88, 5655 (1966).
- 98) R.D.Clark, L.G.Kozar und C.H.Heathcock,
Synthetic Communications 5, 1 (1975).
- 99) R.S.Dewey und E.E. van Tamelen,
J.Amer.Chem.Soc. 83, 3724 (1961).
- 100) E.E. van Tamelen, R.S.Dewey, M.F.Lease und W.H.Pirkle,
J.Amer.Chem.Soc. 83, 4302 (1961).
- 101) Vgl. Lit. ³⁴⁾; Mislow hat das entsprechende Δ^2 -Alkenyl==
Sulfoxid 56 mit Diimid zu 36 reduziert.
- 102) H.Kloosterziel und J.A.A. van Drunen,
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 87, 1025 (1968).
- 103) H.H.Freedman und V.R.Sandel und B.P.Thill,
J.Amer.Chem.Soc. 89, 1762 (1967).
- 104) W.H.Glaze und C.R.McDaniel,
J.Organomet.Chem. 51, 23 (1973).
- 105) M.Schlosser, J.Hartmann und V.David,
Helv.Chim.Acta 57, 1567 (1974).
- 106) R.B.Bates und W.A.Beavers,
J.Amer.Chem.Soc. 96, 5001 (1974).
- 107) H.Felkin, C.Frajerman und Y.Gault,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1966, 75.
- 108) V.S.Joshi, N.P.Damodaran und S.Dev,
Tetrahedron 24, 5817 (1968).
- 109) H.L.Goering, J.N.Eikenberry und G.S.Koerner,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 5913 (1971).

- 110) V.S.Schurig, Tetrahedron Lett. 1972, 3297.
- 111) K.Ogura, M.Yamashita und G.Tsuchihashi,
Tetrahedron Lett. 1976, 759.
- 112) B.M.Trost und R.F.Hammen,
J.Amer.Chem.Soc. 95, 962 (1973).
- 113) J.E.Baldwin und J.E.Patrick,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 3556 (1971).
- 114) S.J.Campbell und D.Darwish,
Can.J.Chem. 54, 193 (1976).
- 115) M.Morcwaki, Y.Yamamoto, J.Oda und Y.Inouye,
J.Org.Chem. 41, 301 (1976).
- 116) V.Rautenstrauch, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1970, 4.
- 117) V.Rautenstrauch, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1970, 526.
- 118) C.L.Arcus und J.Kenyon, J.Chem.Soc. 1938, 312.
- 119) M.C.Birch, in Pheromones, S. 144, North Holland
Publishing Company, Amsterdam.
- 120) J.P.Vite, Z.Angew.Entomol. 77, 325 (1974).
- 121) J.P.Vite, A.Bakke und R.R.Hughes,
Naturw. 61, 365 (1974).
- 122) K.Mori, Agr.Biol.Chem. 38, 2045 (1974).
- 123) R.G.Riley, R.M.Silverstein, J.A.Katzenellenbogen
und R.S.Lenox, J.Org.Chem. 39, 1957 (1974).
- 124) J.P.Vite, R.Hedden und K.Mori,
Naturw. 63, 43 (1976).
- 125) J.P.Vite, persönliche Mitteilung, März 1976.
- 126) E.Bertele und P.Schudel,
Helv.Chim. Acta 50, 24445 (1967).

- 127) Givaudan, L. et Cie. S.A. (Erf. E.Bertele und P.Schudel),
S. African 6804047 (15. Jan. 1969) [C.A. 72, 79262 e
(1970)].
- 128) S.C.Watson und J.F.Eastman, J.Organomet.Chem. 2, 165
(1967).
- 129) C.A.Brown, J.Org.Chem. 34, 3913 (1974).
- 130) A.Klages und K.Klenk, Ber. 39, 2553 (1906).
- 131) M.Mikolajczyk und A.Zatorski,
Synthesis 1973, 669.

Ein Teil der vorliegenden Dissertation ist zur Veröffentlichung eingereicht:

R.W. Hoffmann und N. Maak, Tetrahedron Letters, im Druck.

LEBENS LAUF

Am 25. Mai 1948 wurde ich als Sohn des Lehrers Rudolf Maak und seiner Ehefrau Edith, geb. Skarke, in Homberg/Bezirk Kassel geboren.

Nach dem Besuch der Volksschulen in Maden und Wabern/Schwalm-Eder-Kreis besuchte ich die Gymnasien in Homberg/Bez.Kassel und Marburg und legte im November 1966 an der Martin-Luther-Schule in Marburg die Reifeprüfung ab.

Von Januar 1967 bis Dezember 1968 absolvierte ich meinen Wehrdienst.

Im Sommersemester 1969 begann ich mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg. Dort bestand ich im Oktober 1970 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung. Nach der mündlichen Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Juli 1972 fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. R.W. Hoffmann meine Diplomarbeit an. Seit Oktober 1973 arbeitete ich an der vorliegenden Dissertation.

Seit 1969 bin ich mit der Kindergärtnerin Gudrun Wahl verheiratet. Wir haben zwei Töchter.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Försterling, R.W.Hoffmann, Ipaktschi, Kirmse, Klamberg, H.Kuhn, Lorberth, Mahr, Nöth, Perst, Reetz, Reichardt, Reinen, G.Schmid, P.Schmidt, Senger, Stuke, Walcher und Zickendrath.

